ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 DÉCEMBRE 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes du Nouvel an la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mardi 4 janvier au lieu du lundi 3.

MINÉRALOGIE. — *La nature du gisement de zircon du Mont Ampanobe, à Madagascar.* Note de M. **Alfred Lacroix.**

Parmi les caractéristiques minéralogiques intéressantes de Madagascar, une place de choix doit être faite au gisement de *zircon* du Mont Ampanobe. Ce minéral s'y trouve dans des conditions qui n'ont pas été observées ailleurs et en énormes cristaux, dont certains pèsent plusieurs kilogrammes et sont suffisamment abondants pour pouvoir être exploités industriellement, en raison de leur propriété réfractaire. En 1936, la production de ce zircon a été de 18 tonnes, malgré les difficultés d'accès du gisement.

En décrivant autrefois ([1]) ce minéral, j'ai émis l'hypothèse qu'il se rencontre dans une pegmatite granitique, dont M. Perrier de la Bâthie avait recueilli des échantillons. Depuis lors, M. Lenoble a fait la carte de cette région semi-désertique, située sur la rive droite de la Manantanana, entre Solila et le Mont Tsitondroina (districts de Fianarantsoa et d'Ambalavao); il a étudié en détail sa géologie et m'a confié l'examen de ses récoltes, en y joignant une Note publiée par lui à Tananarive ([2]). L'étude de l'ensemble

---

([1]) *Minéralogie de Madagascar*, 1, 1921, p. 236; 2, 1922, p. 365.

([2]) *Ann. géol. Serv. Mines Madagascar*, fasc. VI, 1936.

de ces documents me conduit à formuler les remarques et conclusions suivantes, montrant que la question est moins simple que je ne l'avais pensé tout d'abord.

D'après M. Lenoble, la région est formée : 1° à la base, par des gneiss et micaschistes ([3]) à sillimanite, recouverts en discordance par ce qu'il a appelé la *Série métamorphique du Vohimena* (micaschiste et quartzite à disthène, chloritoschiste, gneiss à pyroxène, grenatite feldspathique ou non, calcaire cristallin accompagné de wollastonitite à grossulaire); 2° par un granite à deux micas, porphyroïde par places, intrusif dans ces schistes cristallins; 3° enfin, au contact du granite et de la série précédente, se trouve ce qu'il a désigné sous le nom de gneiss à albite et anorthite. C'est une roche à structure granulitique, de couleur claire, formée de microcline, d'andésine parfois bordée d'albite, de quartz, avec lits discontinus d'un vert pâle renfermant : diopside, hornblende d'un vert foncé et localement épidote, sphène, essonite, zircon, scapolite, apatite (analyse 1).

Dans la partie haute de la montagne, et sur une surface d'environ $1800^m \times 600^m$, abonde une roche analogue, mais dont la teneur en barylites est plus faible (analyse 2) et le rubanement moins accusé. Sur l'éperon nord, elle est en contact avec une wollastonitite. Par leur composition minéralogique, ces deux roches doivent être considérées comme des *dissogénites granitiques*, bien qu'elles ne semblent pas avoir une allure filonienne.

C'est au milieu de cette dernière dissogénite que se trouve, sous forme de traînées ou de filonnets discontinus, la roche zirconifère principale. Elle est de couleur blanche, à grain moyen ou gros; sa structure est granulitique et aux affleurements, elle s'émiette facilement ([4]). Elle est constituée par des feldspaths : microcline prédominant (analyse 3) et andésine en quantité variable, accompagnés par fort peu de quartz. Cette roche possède donc un faciès syénitique; les cristaux de zircon tranchent sur ce fond hololeucocrate, par leurs grandes dimensions qui lui donnent un

---

([3]) Ces micaschites à biotites renferment en grand nombre des nodules sphériques ou lenticulaires, mis en liberté par la décomposition du reste de la roche; ils sont formés de quartz granoblastique, englobant des touffes de *fibrolite* et quelques lames de muscovite.

([4]) Les cristaux de zircon qu'elle renferme sont ainsi facilement mis en liberté et gisent en grand nombre, isolés à la surface du sol, dans la terre rouge.

aspect porphyroïde et par leur couleur rosée ou d'un gris clair. Allongés suivant l'axe vertical, ils peuvent avoir jusqu'à 12^{cm} suivant l'axe quaternaire et 7 ou 8 suivant les axes binaires. Le plus souvent isolés, ils sont parfois groupés pour former de volumineux enchevêtrements à structure miarolitique.

Les formes les plus développées sont m et $b^{1/2}$, avec ou sans $b^{1/4}$ et $b^{1/6}$, et plus rarement $x(311)$. Les faces octaédriques sont assez souvent irrégulièrement développées. La densité est de 4,596, c'est-à-dire celle du zircon normal.

Ces cristaux ont subi des actions mécaniques violentes, beaucoup sont craquelés, tordus, brisés.

Cette roche feldspathique présente, çà et là, quelques minéraux accessoires : diopside, hornblende d'un vert très foncé, grenat grossulaire, sphène, apatite; plus rarement, au contact du granite, ces minéraux colorés forment de petits amas, dans quoi sont enchâssés de gros zircons, les feldspaths ne formant plus que, de loin en loin, une bordure à ceux-ci.

Notons enfin qu'au milieu de la roche qui nous occupe, il existe des filonnets discontinus de quartz laiteux ou translucide, de 10 à 20^{cm} de puissance, ne renfermant qu'exceptionnellement du zircon accompagné de calcite, de trémolite et de fluorine; ces derniers minéraux, mais non le zircon, existent aussi dans des veinules quartzeuses indépendantes au milieu de la dissogénite.

Sur la pente orientale du sommet du Mont Ampanobe, la dissogénite renferme de petites veines de pegmatite, riches en quartz, de 30 à 60^{cm} d'épaisseur, contenant de très gros cristaux trapus de zircon de couleur foncée, associés à de la fluorine violette. C'est dans cette pegmatite qu'en 1920 M. Perrier de la Bâthie avait recueilli les échantillons que j'ai décrits antérieurement. Il est probable qu'il s'agit là d'une variété très quartzique de la roche précédente, mais il n'est pas possible de le prouver, la totalité des feldspaths ayant été transformés en calcédoine. En tous cas, elle diffère des pegmatites de type banal qui traversent les schistes cristallins de la base de la montagne et qui renferment : biotite, muscovite, almandin, priorite, betafite, columbite, et se terminent par des filons de quartz rose ou laiteux, pauvres en feldspaths.

Des faits qui viennent d'être exposés, il est possible de tirer quelques interprétations. Par définition ([5]), les dissogénites sont dues à des émana-

---

([5]) *Minéralogie de Madagascar*, 2, p. 273.

tions pneumatolytiques du magma granitique, comme les pegmatites, mais elles en diffèrent en ce qu'elles ont été endomorphisées par réaction des roches calciques traversées. Dans différents gisements de Madagascar (notamment à Alasora, près de Tananarive) et d'ailleurs, elles renferment des veinules pegmatitiques à plus grands éléments, et parfois de composition assez complexe. La roche syénitique du Mont Ampanobe me paraît en être l'homologue. La présence accessoire de grossulaire, de diopside de sphène indique une parenté d'origine avec les dissogénites, mais ce qui en fait l'originalité, c'est l'extraordinaire abondance du zircon; du point de vue génétique, la présence de la fluorine est tout à fait symptomatique.

Il ne semble pas que l'on ait jusqu'ici rencontré dans d'autres pays un tel apport de zircone effectué par des émanations dérivant d'un magma granitique potassique. On connaît bien les pegmatites du comté d'Henderson, dans la Caroline du Nord, qui sont riches en cristaux de zircon de petites dimensions, mais elles ne méritent pas d'être identifiées avec les roches qui font l'objet de la présente Note.

Analyses par M. Raoult. L'échantillon n° 3 a été choisi dans une partie de la roche dépourvue de zircon, mais contenant du grenat.

1. Dissogénite granitique. Base du M[t] Ampanobe .... (I)II.4.2(3).2(3)
2. » » Sommet » I.4.2.3
3. Dissogénite syénitique pegmatitique I.5.2.2

	1.	2.	3.
SiO^2	67,28	68,42	62,82
Al^2O^3	13,54	16,36	20,15
Fe^2O^3	0,51	0,07	0,54
FeO	2,52	0,51	0,07
MnO	0,04	0,04	tr.
MgO	1,15	0,68	0,08
CaO	5,84	3,78	2,10
Na^2O	1,90	3,01	1,81
K^2O	5,21	6,24	11,22
TiO^2	0,96	0,56	–
P^2O^5	0,07	0,22	0,05
H^2O+	0,82	0,32	0,73
H^2O-	0,23	0,04	0,49
	100,07	100,25	100,06

SPECTROSCOPIE. — *Constante universelle des spectres de bandes. Attribution des raies de la bande à d'autres causes que la rotation de la molécule.* Note de M. H. **Deslandres.**

J'ai étudié, de 1885 à 1919 ([1]), la répartition des raies et des bandes dans les spectres de bandes ou spectres moléculaires, et j'ai représenté l'ensemble des fréquences d'un même spectre par une formule polynomale du second degré, à trois variables ou paramètres, auxquels on donne les valeurs des nombres entiers successifs. Cette formule a été la base expérimentale de travaux théoriques très importants sur les spectres moléculaires, travaux appuyés sur la théorie des quanta et la théorie des niveaux d'énergie de Bohr. Après 1919, j'ai cherché à compléter mes premiers résultats, et, en dehors de toute théorie, à reconnaître comment les constantes de la formule générale sont liées aux atomes associés de la molécule. Parmi ces constantes, les coefficients des termes du premier degré offrent un intérêt particulier.

Les variables de la formule, comme on sait, sont actuellement des nombres quantiques désignés par les lettres J, v' et v''; et leurs coefficients du premier degré sont désignés par les lettres B_0, a' et a''. Les variations de J donnent les raies d'une même bande, attribuées dès le début à la rotation de la molécule, et, par les variations de v' et v'', on a l'emplacement des bandes, et les raies dites de vibration, qui sont attribuées aux électrons d'un atome excités par l'approche d'un atome voisin ou plus exactement du noyau de cet atome.

On peut obtenir ces constantes en relevant le spectre entier; mais on les a plus facilement dans la région infrarouge, qui offre les raies dites de rotation et les raies de vibration nettement séparées; les fréquences infrarouges les plus faibles sont les plus intéressantes. Or, récemment, de nombreux spectres d'absorption infrarouges ont été publiés, et l'on peut citer un spectre d'absorption de la vapeur d'eau, présenté cette année aux États-Unis qui, de 18^{μ} à 135^{μ}, offre plus de 200 radiations. L'analyse de ces spectres doit intéresser fortement les chimistes; car elle décèle les arrangements divers des atomes dans la molécule et aussi les polymères.

Enfin le phénomène de Raman fournit des données infrarouges pré-

---

([1]) Voir surtout les Notes : *Comptes rendus*, **103**, 1886, p. 375; **104**, 1887, p. 972; **134**, 1902, p. 747; **157**, 1913, p. 671; **169**, 1919, p. 745 et 1365.

cieuses, mesurées avec précision. En fait, j'ai pu m'appuyer presque exclusivement sur des fréquences infrarouges, et vérifier sur plus de 150 molécules la formule simple suivante, qui s'applique à chaque fréquence :

$$(1) \qquad \nu \text{ en cm}^{-1} = \frac{q d_1}{s' r'},$$

d_1 étant la constante universelle 1062,5; q étant un nombre entier et r' un nombre entier petit; s' étant le nombre des électrons contenus dans les sous-anneaux ou anneaux d'un atome, qui sont excités par l'approche d'un atome voisin. Dans ce cas, les théories quantiques font intervenir seulement les électrons de l'anneau extérieur, appelé aussi premier anneau; mais l'étude expérimentale impose l'intervention des autres anneaux qui, d'ailleurs, ne sont excités avec force que successivement. Un point important est que la fréquence est en raison inverse du nombre des électrons excités (²).

J'ai signalé pour la première fois la constante d_1 en 1919 dans les spectres de bandes, et ensuite en 1924 dans les spectres de lignes (³); mais les spectroscopistes ne lui ont pas accordé une grande attention. Or, en 1935, le professeur Allen, de l'Université de Saint-Andrews (Écosse), a annoncé à la Société Royale de Londres (⁴) que la constante $d_1 = 3\nu_A/2$, ν_A étant une constante, aussi universelle, qu'il a tirée en 1917 de ses recherches sur la chaleur spécifique des solides. Cette remarque est importante. Malgré la différence des origines, les deux constantes peuvent être substituées l'une à l'autre, et l'on peut conclure qu'elles sont liées aux propriétés les plus intimes de la matière.

La formule (1) a été reconnue d'abord sur les fréquences de rotation avec les molécules OH^2, ClH et FH (1925), puis étendue aux raies de vibration, ces dernières vérifications étant actuellement de beaucoup les plus nombreuses (⁵).

(²) Cette formule est appliquée aux fréquences principales; les fréquences dues à une combinaison sont écartées. On analyse chaque fréquence en recherchant les nombres s', q et r' qui, portés dans la formule, donnent cette fréquence.

J'ai analysé quelques composés d'hydrogène dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène léger sont remplacés par de l'hydrogène lourd. Plusieurs fréquences sont modifiées; mais les nombres s' sont maintenus, les variations portant sur les nombres r' et q. A citer les phosphures PH^3 et PD^3.

(³) *Comptes rendus*, **169**, 1919, p. 745 et 1365; **179**, 1924, p. 5 et 1005.

(⁴) *Proceedings of the Royal Society*, **156**, 1935, p. 85.

(⁵) Voir aux *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 1980; **181**, 1925, p. 181, puis les douze

Or il est étonnant qu'une même formule puisse s'appliquer à des radiations émises dans des conditions aussi différentes, et je suis conduit à faire une fois de plus la critique de la rotation moléculaire, admise dès le début, comme la cause des raies de la bande.

On a souvent comparé au système solaire l'atome et son cortège d'électrons. Or le système solaire n'a pas de rotation générale, mais chacun de ses éléments a sa rotation particulière. Avec l'atome, après avoir considéré seulement sa rotation générale, on a dû, pour expliquer de multiples détails, recourir au spin, à la rotation des électrons et du noyau. J'estime que l'on devra abandonner la rotation générale, et je rappelle les objections, appuyées sur le spectre infra-rouge de ClH, que j'ai présentées en 1935 ([6]). La constante B_0 est égale à $d_1/17 \times 3$, alors que la raie unique de vibration est égale à $19\, d_1/7$. Tout se passe comme si les raies dites de rotation étaient dues à l'excitation des 17 électrons de Cl, et la raie de vibration à l'excitation du premier anneau seul, formé de 7 électrons. Il y a là une indication sur l'origine de la raie attribuée jusqu'ici à la rotation.

D'ailleurs la formule (1) est la même pour les raies de rotation et de vibration, seulement lorsque l'un des constituants C_1 de la molécule $C_1 - C_2$ est un atome d'hydrogène, C_2 pouvant être un radical, ce qui est le cas avec les molécules OH^2, ClH et CH^4 des premières recherches sur la formule (1). Dans le cas général, C_1 et C_2 étant quelconques, le s' de la formule (1) est, pour la rotation, le produit des deux nombres d'électrons, s'_1 et s'_2 excités dans C_1 et dans C_2. Le facteur $d_1/s'_1 \times s'_2$ est alors substitué au facteur d_1/s' dans la formule (1), et est réduit à d_1/s'_1, si l'atome C_2 est un atome d'hydrogène avec un seul électron. Ce facteur $d_1/s'_1 \times s'_2$, dans le cas général, est notablement plus petit que les facteurs d_1/s'_1 et d_1/s'_2 qui correspondent toujours à la raie de vibration; ce qui explique pourquoi les constantes a' et a'' de vibration sont notablement plus grandes que les constantes B_0 rattachées à la rotation ([7]).

Il est admis par tous que la raie de vibration est due à l'action exercée

---

Notes qui se rapportent à 44 molécules : **191**, 1930, p. 1404; **192**, 1931, p. 521, 1417 et 1606; **193**, 1931, p. 1364; **194**, 1932, p. 1033 et 2093; **198**, 1934, p. 2037; **199**, 1934, p. 393 et 1543; **200**, 1935, p. 603 et 1997.

([6]) *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1417; **193**, 1931, p. 1364; **200**, 1935, p. 603.

([7]) Le produit $d_1/s'_1 \times s^1_2$ a été vérifié sur de nombreux spectres. A citer deux exceptions fournies par les raies Raman de rotation des molécules N^2 et O^2, qui seront examinées dans une Note spéciale.

sur les électrons d'un atome par le noyau ponctuel d'un atome voisin. Or les électrons attachés à ce noyau se déplacent avec lui et doivent agir aussi sur les électrons du premier atome. La fréquence dite de rotation doit être provoquée par l'action mutuelle des deux groupes d'électrons.

Dans le cas de ClH présenté ci-dessus, le noyau de H, avec une charge élémentaire positive, et son électron avec une charge élémentaire négative, agissent sur les 17 électrons de Cl. Mais l'électron de H qui se meut et s'en approche davantage, a une action plus forte. Il peut exciter les 17 électrons de Cl, alors que son noyau n'est capable d'exciter que les 17 électrons du premier anneau. Enfin, il apparaît que la formule (1) est aussi valable entre des charges électriques de même sens qu'entre des charges électriques de sens contraire.

Cependant, dans les Notes précédentes, j'ai présenté surtout les fréquences de vibration, en intercalant parfois des fréquences de rotation. Dans les Notes qui vont suivre, j'étudierai surtout les fréquences de rotation, et en particulier le spectre de l'hydrogène, dont les constantes B_0, a' et a'' forment des séries régulières rattachées simplement à d_1, et aussi le spectre infrarouge de la vapeur d'eau, plus complet, qui permet une analyse plus riche en résultats.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelle méthode pour traiter certains problèmes relatifs aux équations du type elliptique.* Note de M. **Georges Giraud.**

Dans l'espace euclidien à m dimensions, soit $\mathcal{D}$ un domaine (ouvert) borné, dont la frontière $\mathfrak{S}$ est entièrement couverte par un ensemble fini de domaines dans chacun desquels une coordonnée est fonction continue et deux fois continûment dérivable des $m-1$ autres; on suppose que $\mathfrak{S}$ n'a aucun point multiple. Soient $a_{\alpha,\beta}(X)$ $(\alpha, \beta = 1, \ldots, m)$ des fonctions données qui remplissent dans $\mathcal{D}+\mathfrak{S}$ une condition de Dini,

$$|a_{\alpha,\beta}(X) - a_{\alpha,\beta}(Y)| < \omega[L(X, Y)] \quad (L = \text{distance}),$$

où ω est une fonction croissante, telle que $\omega(t)/t$ soit sommable dans tout intervalle; on suppose que la forme quadratique $\Sigma_{\alpha,\beta} a_{\alpha,\beta}(X) z_\alpha z_\beta$ est définie et positive, quel que soit X; on n'a pas nécessairement $a_{\alpha,\beta} = a_{\beta,\alpha}$. Soient encore b_α, c et f des fonctions données, continues dans $\mathcal{D}+\mathfrak{S}$, et χ et φ des fonctions données, continues sur $\mathfrak{S}$; soient enfin ϖ_α $(\alpha = 1, \ldots, m)$ les

cosinus directeurs de la normale à $\mathcal{S}$ dans le sens sortant de $\mathcal{D}$. Nous posons

(1) $$\mathcal{F}u = \Sigma_{\alpha,\beta}\, a_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \Sigma_\alpha b_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + cu,$$

(2) $$\Theta u = \Sigma_{\alpha,\beta}\, a_{\alpha,\beta} \varpi_\beta \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + \chi u;$$

ces opérations peuvent aussi être prises en un sens généralisé. Le problème général dont nous voulons nous occuper, est de trouver une fonction u continue dans $\mathcal{D} + \mathcal{S}$ et qui remplisse les conditions

(3) $$\mathcal{F}u = f \quad \text{dans } \mathcal{D},$$
(4) $$\Theta u = \varphi \quad \text{sur } \mathcal{S}.$$

Dans certains cas, et notamment pour $\omega(t) = t^h$ $(h > 0)$, ce problème peut être traité en employant des équations à intégrales principales [1]. La méthode qui va être esquissée recourt uniquement à de véritables équations de Fredholm [2].

Le point de départ de la méthode est la formation d'une fonction $H_1(X, \Xi)$, solution fondamentale de l'équation

$$\Delta_X H_1(X, \Xi) - g^2 H_1(X, \Xi) = 0 \qquad (g > 0,\ \Delta = \text{laplacien})$$

dans la région $x_m > 0$, nulle à l'infini, et dont la dérivée suivant une direction donnée est nulle pour $x_m = 0$. Cette fonction existe et est bien déterminée; elle se trouve comme lorsqu'on a $g = 0$ et $m \geq 3$ [3]. A l'aide de H_1, on forme une fonction $H(X, \Xi)$, définie et continue quand X et Ξ sont distincts et appartiennent à $\mathcal{D} + \mathcal{S}$, ayant la singularité d'une solution fondamentale de $\mathcal{F}$ quand Ξ appartient à $\mathcal{D}$, et qui jouit des propriétés suivantes : en désignant par $\psi(t)$ une certaine fonction croissante, dépendant de g et telle que $\psi(t)/t$ soit sommable dans tout intervalle, on a, quels que soient X et Ξ dans $\mathcal{D} + \mathcal{S}$ et Y sur $\mathcal{S}$,

$$|\mathcal{F}H(X, \Xi) - g^2 H(X, \Xi)| < \psi[L(X, \Xi)]L^{-m}(X, \Xi),$$
$$|\Theta H(Y, \Xi)| < \psi[L(Y, \Xi)]L^{1-m}(Y, \Xi);$$

la fonction ψ, qui sera choisie de façon que $\psi(t)t^{-\mu}$ soit décroissant, μ étant

---

(1) *Ann. scient. Éc. Norm. sup.*, 51, 1934, p. 251 à 372; 53, 1936, p. 1-40; 54, 1937, p. 293-294.

(2) Sous ce rapport, cela se rapproche d'une méthode de C. W. Oseen (*Ark. för Mat. Astr. Fys.*, nos 24, 25 A, 1937, p. 1-39).

(3) Deuxième Mémoire cité dans la Note (1), spécialement Chapitre II.

une constante donnée, positive et < 1, est fonction décroissante de g, et la grandeur

$$\tau = \int_0^{2R} \frac{\psi(t)}{t}\,dt \qquad (2R = \text{plus grande corde de } \mathcal{S})$$

tend vers zéro avec $1/g$.

Ayant formé H, nous cherchons parmi les fonctions

$$(5) \qquad u(X) = -\int_{\mathcal{D}}^{(m)} H(X, A)\,\rho(A)\,dV_A + \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} H(X, B)\,\sigma(B)\,dS_B,$$

où dV et dS sont les éléments euclidiens, et ρ et σ sont des fonctions inconnues, une fonction $u(X)$ qui remplisse la condition

$$(6) \qquad \mathcal{F}u - g^2 u = f \quad \text{dans } \mathcal{D}$$

et la condition (4). En supposant que ρ soit continu en tout point de $\mathcal{D}$, et σ continu sur $\mathcal{S}$, nous obtenons des équations intégrales

$$(7) \qquad \rho(X) - \int_{\mathcal{D}}^{(m)} K_{1,1}(X, A)\,\rho(A)\,dV_A - \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} K_{1,2}(X, B)\,\sigma(B)\,dS_B = f(X),$$

$$(8) \qquad \sigma(Y) - \int_{\mathcal{D}}^{(m)} K_{2,1}(Y, A)\,\rho(A)\,dV_A - \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} K_{2,2}(Y, B)\,\sigma(B)\,dS_B = \varphi(Y),$$

qui doivent être satisfaites quels que soient X dans $\mathcal{D}$ et Y sur $\mathcal{S}$. Les noyaux $K_{\alpha,\beta}$ ont des limitations qui résultent des propriétés de H. Soit $K_{\alpha,\beta}^{(n)}$ le noyau qui remplace $K_{\alpha,\beta}$ après itération de rang n; k étant une certaine constante, on démontre qu'on a, pour $n > 1$,

$$|K_{1,\alpha}^{(n)}| < k^{n-1}\tau^{n-2}L^{-m}\,\psi(L)\,[\tau + L\psi(s)\,s^{-1}],$$
$$|K_{2,\alpha}^{(n)}| < k^{n-1}\tau^{n-1}L^{1-m}\,\psi(L) \qquad (\alpha = 1 \text{ ou } 2);$$

s représente la distance entre $\mathcal{S}$ et le premier point dont dépendent les $K_{1,\alpha}^{(n)}$. On peut en déduire que *la théorie de Fredholm s'applique au système* [(7), (8)].

Il est douteux que toute solution des conditions (6) et (4) puisse se mettre sous la forme (5). Mais si g est assez grand pour que $k\tau$ soit < 1, le système [(7), (8)] a une solution et une seule; si en outre g est assez grand pour que $c - g^2$ soit partout < 0, et si χ est partout > 0, il est certain qu'il n'y a pas deux fonctions u distinctes qui remplissent les conditions (6) et (4). Donc dans certains cas le système [(7), (8)] résout complètement la question, qui admet alors une et une seule solution. Pour ces cas, nous construirons une fonction de Green, $G(X, \Xi)$, qui remplacera H pour

traiter notre problème dans tous les cas. Finalement *la discussion est la même que dans les cas traités antérieurement.*

Cela subsiste si $c(X)$ et $f(X)$ sont continus aux points de $\mathcal{D}$ et valent $O[\omega(s)/s]$, où s est la distance entre X et $\mathcal{S}$, le reste des hypothèses n'étant pas changé. Par une autre voie, on trouve que ceci s'applique aussi aux problèmes du type de Dirichlet; c'est à rapprocher de résultats de M. Marcel Brelot sur l'opération $\Delta u + cu$.

On peut aussi ajouter aux fonctions b_α, c, f, γ et φ des termes qui satisfont aux mêmes hypothèses que dans un cas déjà traité ([4]). Quant à $\mathcal{S}$, si toute dérivée w de la coordonnée exprimée au moyen des autres remplit une condition $|w(X) - w(Y)| < \omega(L)[\log(4R) - \log L]^{-1}$, l'existence des dérivées secondes est inutile.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *La révélation instantanée des lames monomoléculaires étalées sur le mercure par la formation d'une buée.* Note de M. **Henri Devaux.**

La révélation d'une souillure, à la surface de l'eau ou du mercure, est rendue manifeste, soit par l'abaissement de la tension superficielle de ces liquides, soit par la solidarité ou cohésion mécanique de toutes les parties de la surface. Lorsqu'il s'agit du mercure, on peut aussi se servir d'un troisième caractère, applicable à toutes les substances à affinités lipoïdiques : la formation d'une buée par la vapeur d'eau saturante, et ce mode de révélation est d'une sensibilité extrême, en même temps que d'une simplicité remarquable. Il se manifeste encore fortement sur les lames monomoléculaires en extension maxima, phase à laquelle les deux premiers caractères (abaissement de la tension superficielle et cohésion) sont rigoureusement nuls.

A titre d'exemple, je décrirai la révélation de l'huile d'olive au maximum d'extension.

Lame monomoléculaire d'huile. — Sur une surface de mercure, parfaitement propre et récemment renouvelée par raclage avec une bande épaisse de verre ([1]), je répands un nuage très léger de poudre de talc, puis je touche

---

([4]) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 925-928 (notation un peu différente).

([1]) Pour le nettoyage du mercure, voy. H. Devaux, *Étude des propriétés de la surface de mercure* (*P.-V. Soc. Sc. Phys. et Nat. de Bordeaux*, Séance du 9 juin 1927, p. 152).

le milieu avec un fil de verre portant une trace d'huile. Il se produit brusquement un cercle parfait par écartement du talc, cercle nettement limité, ayant par exemple 5 à 6 centimètres de diamètre. J'envoie alors sur la surface du mercure de l'air saturé d'humidité, en soufflant doucement avec la bouche grande ouverte. On voit aussitôt le voile monomoléculaire d'huile apparaître en blanc éclatant, par formation d'une buée épaisse qui tranche vivement avec la buée plus pâle, parfois absente, apparue tout autour sur le mercure libre. Le contraste est saisissant, et la révélation de la lame graisseuse absolument instantanée, malgré la minceur extrême de cette lame. On peut aussi, au lieu d'envoyer l'haleine, mettre la surface mercurielle en atmosphère saturée d'humidité, en posant au-dessus d'elle, à 3^{mm} de distance, une grande lame de verre mouillée en dessous. Dans ce cas, la buée est un peu plus tardive.

La production de cette buée est une révélation d'un très fort affaiblissement de la mouillabilité, les gouttelettes d'eau y sont globuleuses et séparées, tandis qu'elles sont plates et confluentes sur le mercure libre. J'ai du reste démontré depuis longtemps qu'il suffit d'une assise simple de molécules, même séparées, sur une surface solide pour modifier complètement la mouillabilité de cette surface ([2]). L'observation actuelle démontre que cette règle s'applique aussi au mercure, c'est-à-dire à un liquide.

Généralisation. — L'intérêt de cette expérience si simple est augmenté par le fait qu'elle peut être répétée avec une multitude de substances à affinités lipoïdiques, non seulement les substances grasses et les hydrocarbures non volatils (huiles diverses, animales, végétales ou minérales); mais aussi avec des substances volatiles, liquides ou solides, telles que le camphre, dont les vapeurs adhèrent fortement à la surface du mercure, comme je l'ai montré en 1930 ([3]).

J'ai étudié particulièrement des essences diverses : géraniol, térébenthène, essence de girofle, menthol, thymol; le parfum des fleurs (rose, œillet, lis, sureau, tabac, jasmin, troène) ([4]) et une multitude de subs-

---

([2]) *Journ. de Phys.*, série VI, 4, 1923, p. 295 à 309.

([3]) *Bull. Soc. Franç. de Phys.*, n° 290, 1930, p. 52 S.

([4]) *Bull. Soc. Franç. de Phys.*, n° 406, 18 juin 1937, p. 85 S. Voir aussi l'article paru dans *La Nature*, n° 3011, 15 octobre 1937, p. 380, où sont publiées les photographies de buées révélant des lames monomoléculaires d'huile et de parfums de rose et de lis.

tances prises au hasard d'une collection : alcool heptylique, phénol, acide picrique, paradichlorobenzène, acide benzoïque, β-naphtol, anthracène, retène, résorcine, salol, naphtylamine; divers acides gras (acide myristique, laurique, stéarique, cérotique, etc.). La saponine, l'oléate de soude, le stéarate de soude, le terpène ne s'étendent qu'au moment où l'on envoie la vapeur d'eau, c'est-à-dire une fois dissous, et cependant la lame produite prend la buée comme les précédentes qui sont toutes plus ou moins volatiles et s'étendent à sec.

L'expérience est particulièrement intéressante quand elle est effectuée avec des substances de volatilité tellement faible qu'elle est difficile à percevoir, telles que l'acide picrique ou le biiodure de mercure, ou aussi l'acide stéarique et l'acide cérotique. Quelques menus grains de ces corps, répandus sur le mercure, s'agitent vivement à la façon du camphre et donnent un voile qui garnit bientôt complètement la surface et arrête les mouvements. Si le grain est petit (moins d'un dixième de millimètre de diamètre, on peut assister à son extinction complète), ce qui exclut la supposition que les mouvements soient dus à des impuretés.

Dans tous ces cas, l'envoi de vapeur d'eau montre l'émission centrifuge de la susbtance en une lame prenant une buée très marquée, où les mouvements des particules sont inscrits par de délicates stries révélant des variations locales de la constitution de cette buée.

La puissante attraction superficielle du mercure. — Quelle que soit, du reste, la substance qui s'étend ainsi, c'est la puissance attractive propre au mercure qui est la cause déterminante de l'extension. Le fait est particulièrement frappant avec les substances extrêmement peu volatiles, telles que le biiodure de mercure, l'acide picrique, ou les acides gras supérieurs. Pour ceux-ci (acide stéarique, acide cérotique) la volatilité à froid de la substance est impossible à révéler, sauf par la légère odeur qu'elle émet.

Il est, d'autre part, intéressant de noter que, dans le cas des substances nettement volatiles, telles que le camphre, le phénol, le thymol, le géraniol, dont l'extension est très facile sur le mercure, c'est encore la puissance attractive qui les retient une fois qu'elles sont étendues. L'adhérence qu'elles subissent alors diminue leur volatilité dans des proportions considérables (camphre) ([5]) et l'annulent complètement pour quelques substances (phénol, thymol). Dans ce dernier cas, il y a peut-être une véritable combinaison de la substance avec le mercure.

([5]) *Journ. de Phys.*, 6e série, **4**, 1923, p. 295 à 309.

Le mercure est donc un liquide de choix pour étendre et retenir une multitude de substances lipoïdiques.

Il en est de même, du reste, pour la plupart des substances hydrophiles, le mercure est très puissant pour les étendre et les retenir, soit à l'état libre (SO^4H^2, glycérine), soit à l'état dissous (acides, sels, sucres, etc.). Mais cette catégorie importante, qui ne donne pas de buée ou seulement une buée fugitive, mérite une étude spéciale.

CORRESPONDANCE.

Mmes **Henriette Alimen**, **Simonne Caillère**, **Nadine Dobrovolskaïa-Zavadskaïa**, **Éliane Le Breton**, **Dagmare Weinberg**;

MM. le président de l'**Association de la Presse de l'Institut et des Sociétés savantes**, **Raymond Benoist**, **Joseph Bethenod**, **Paul Boquet**, **Maurice Bouly de Lesdain**, **Roger Brard**, **Étienne Bruzon**, le R. P. **Maurice Burgaud**, **Émile Césari**, **Paul Chabanaud**, **Marius Chadefaud**, **Émile Chemin**, **Georges Darmois**, **Bernard Decaux**, l'Abbé **Gaston Delépine**, **Maurice Doladilhe**, **Paul Dorveaux**, **Marcel Fouché**, **Michel Giacobini**, **Stanislas Goldsztaub**, **Gaston Gros**, **Jean Hüe de la Colombe**, **Charles Joyeux**, **Robert Kühner**, **Jean Lagrula**, **Paul Laîné**, **Henri Legrand**, **Raoul Lecoq**, **Jean Leray**, **Paul Lévy**, **René Lucas**, **Lucien Malavard**, **André Marchaud**, **Marcel Moine**, **Jacques Parrod**, **Marius Picon**, **Gaston Ramon**, **Gilbert Ransson**, **Roger Renaud**, **Paul Rémy**, **Raymond Rivoire**, **Jean Roche**, **Henri Roure**, **Claudius Roux**, **Eugène Saint-Jacques**, **Michel Salmon**, **Justin Savornin**, **Lazare Silberstien**, **Paul Soleillet**, **André Tournade**, **Étienne Vassy**, **Jean Vague**, **Gustave Vavon**, **Jacques Vialle**, **Jean Vignal**, **Cornelis de Waard**, **Michel Weinberg** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mme **Rose Bonnet-Sainturier**;

MM. **Daniel Bouthier**, **Georges Brooks**, l'Abbé **Zéphirin Carrière**, le Secrétaire du **Comité de Physique du Globe des Colonies**, **Alexandre Dauvillier**, **Henri Erhart**, **Henri Gaussen**, **Léon Guillet** fils, le Directeur de l'**Institut national agronomique**, **Édouard Legé**, **Casimir Monteil**, **Louis Nattan-Larrier**, le Président de la **Société d'encouragement pour**

L'INDUSTRIE NATIONALE, EUGÈNE WOLLMAN adressent des remerciments pour les subventions qui leur ont été attribuées pour leurs recherches, leurs publications ou leurs bibliothèques.

ALGÈBRE. — *Rectification à ma Note* Définition de certains anneaux non commutatifs. Classification des extensions primitives des corps à valuation discrète. Note de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans la partie II de ma Note précédente (1), je m'étais servi, pour établir certaines définitions et démontrer certains résultats, d'une proposition que je croyais démontrée par M. Teichmüller. Or M. Teichmüller me fait connaître par une lettre qu'il n'avait démontré cette proposition que dans un cas particulier et me communique des contre-exemples qui prouvent qu'elle n'est pas exacte dans des hypothèses aussi générales que celles de ma Note. Pourtant, cette proposition reste valable dans des cas assez larges, en particulier dans celui où O/o est séparable et dans celui où K/k n'est pas ramifié, et pour ces cas, les définitions et les résultats de ma Note subsistent intégralement.

Mais aussi, dans le cas général, je n'employais la proposition que je croyais être due à M. Feichmüller que pour séparer les phénomènes dus à la non-séparabilité de O/o de ceux dus à la ramification de l'idéal $\mathfrak{p}$ de k dans K. Une telle séparation (du point de vue de la théorie exposée dans ma Note) ne peut pas être réalisée dans le cas le plus général, mais, cependant, l'essentiel des résultats de ma Note subsiste. Il faut pour cela modifier comme il suit les définitions et les résultats :

Conservons la notation de ma Note citée. Précisons (ce que j'avais négligé de faire explicitement dans ma Note) que K/k est séparable. Soit $\sigma \in G_{K/k}$. Posons

$$v'(\sigma) = \min[\omega(\sigma\alpha - \alpha)] \; [\alpha \in K, \; \omega(\alpha) \geqq 0],$$

$$v''(\sigma) = \max[\omega(\sigma\alpha - \alpha)] - 1 \; [\alpha \in K, \; \omega(\alpha) = 1], \qquad v(\sigma) = \min[v'(\sigma), v''(\sigma)].$$

On peut prouver qu'il existe un nombre $\rho \in K$, $\omega(\rho) = 0$, tel que $\omega(\sigma\rho - \rho) = v'(\sigma)$, si $v'(\sigma) \leqq v''(\sigma)$; et que, pour tout $\pi \in K$ tel que $\omega(\pi) = 1$, on a $\omega(\sigma\pi - \pi) - 1 = v''(\sigma)$, si $v''(\sigma) \leqq v'(\sigma)$.

Ceci posé, soient $v_1 < v_2 < \ldots < v_{m-1} < v_m = +\infty$ toutes les valeurs

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 772-775.

positives prises par $v(\sigma)$ quand σ parcourt $G_{K/k}$. Posons, de plus, $v_{-1} = 0$. Désignons par $\overset{(q)}{V}{}'$ $(q = -1, 0, \ldots, m)$ l'ensemble de tous les $\sigma \in G_{K/k}$, tels que $v(\sigma) \geqq v_q$; et désignons par $\overset{(q)}{V}{}''$ l'ensemble de tous les $\sigma \in G_{K/k}$, tels que $v(\sigma) > v_q$ et $v'(\sigma) > v_q$. Soient n'_q, n''_q les nombres d'éléments des $\overset{(q)}{V}{}'$, $\overset{(q)}{V}{}''$.

On peut prouver que le dénominateur de $n'_{q+1} v_q$ est premier à p.

Soit ψ_q le plus petit nombre ψ tel que $n'_{q+1} v_q (p^{\psi} - 1)$ soit entier.

Soit $\sigma \in \overset{(q)}{V}{}'$ $(q \geqq 0)$. Désignons par M'_q l'ensemble de toutes les classes de restes contenant un $(\sigma\rho - \rho) : \pi^{v_q}$ [pour un $\pi \in K$, $\omega(\pi) = 1$, fixe]. On peut montrer que M'_q est un module d'espèce (O, ψ_q). Soit $\sigma \in \overset{(q)}{V}{}''_{(q \geqq 0)}$, et soit π un nombre de K, tel que $\omega(\pi) = 1$. Soit M''_q l'ensemble de toutes les classes de restes contenant un $(\sigma\pi - \pi) : \pi^{1+v_q}$. M''_q est aussi un module du type (O, ψ_q).

THÉORÈME I. — *Pour tout $q = -1, 0, 1, \ldots, m-1$ il existe un corps K'_q et un corps K''_q, tels que $G_{K/K'_q} = \overset{(q)}{V}{}'$ et $G_{K/K''_q} = \overset{(q)}{V}{}''$* (d'ailleurs, K'_m existe aussi et est K). $K'_{-1} = k$. *K''_{-1}/k n'est pas ramifié, son corps de restes est O^*/o, et $(K''_{-1} : k) = (O^* : o)$. K'_0/K''_{-1} est complètement ramifié et $(K'_0 : K''_{-1})$ est premier à p. Si $0 \leqq q < m$, $(K''_q : K'_q)$ est égal au nombre d'éléments de M'_q, et $(K'_{q+1} : K''_q)$ à celui de M''_q; $(K''_q : K'_q)$ et $(K'_{q+1} : K''_q)$ sont puissances de p^{ψ_q}, et les corps des restes des K''_q/K'_q et K'_{q+1}/K''_q sont complètement non séparables. Si O/o est séparable, pour tout $q \geqq 0$, on a $K'_q = K''_q$* (on notera alors ce corps K_q).

THÉORÈME II. — *Une extension (séparable) K/k est primitive si, et seulement si elle se trouve dans un des cas suivants : 1° $K = K''_{-1}$ et $O/o = O^*/o$ est une extension primitive; 2° $K = K'_0$, $K''_{-1} = k$ et $(K : k)$ est premier (manifestement autre que p); 3° $K = K'_1$, $K'_0 = k$ et $K''_0 = K$ et M'_0 est simple ou $K''_0 = k$ et M''_0 est simple. Alors $(K : k)$ est une puissance de p.*

Dans le cas 1°, K/k n'est pas ramifié et O/o est séparable. Dans le cas 2°, K/k est complètement ramifié. Dans le cas 3°, O/o est complètement non séparable si $O \neq o$.

Si K est une extension non séparable de k, K/k est primitive si, et seulement si $(K : k) = p$. Alors K/k est complètement non séparable et ou bien O/o l'est aussi, ou bien K/k est complètement ramifié. Dans le théorème IV de ma Note citée, il faut remplacer l'hypothèse $K_{-1} = k$ par l'hypothèse que K/k *est complètement ramifié* (on n'a pas besoin, d'ailleurs, de le supposer séparable). D'ailleurs, si O est engendré par l'adjonction d'un champ de Galois à o, le théorème reste vrai sans faire cette hypothèse.

ALGÈBRE. — *Propriétés algébriques des relations d'équivalence; théorèmes de Schreier et de Jordan-Hölder.* Note de M. **Paul Dubreil** et de Mme **Marie-Louise Dubreil-Jacotin**, présentée par M. Gaston Julia.

1. Considérons un ensemble abstrait E. Nous y choisissons une fois pour toutes un élément u (*élément distingué*), et nous associons à E un ensemble M de sous-ensembles F de E et un ensemble S de structures Σ satisfaisant aux conditions suivantes :

a. $E \in M$; $\{u\} \in M$; si $F \in M$, on a $\{u\} \subset F$.

b. à tout élément F de M est associée une structure Σ_F et une seule, constituée par des relations d'équivalence définies dans F et comprenant en particulier l'égalité et l'équivalence absolue; S est l'ensemble des structures Σ_F. $\mathcal{R}$ étant une relation d'équivalence de Σ_F, appelons *classe distinguée* la classe, définie par $\mathcal{R}$, à laquelle appartient u.

c. M contient, en même temps que F, toute classe distinguée par rapport à une relation d'équivalence de Σ_F.

d. une relation $\mathcal{R}_1$ de Σ_F, consécutive [1] à une relation $\mathcal{R}_2$ de la même structure, appartient, si on la considère comme relation d'équivalence dans la classe distinguée F_2 relative à $\mathcal{R}_2$, à la structure Σ_{F_2}.

Les relations d'équivalence appartenant aux différentes structures Σ_F seront dites *régulières*.

2. Nous appellerons *suite normale* une double suite, de *longueur* finie l, d'ensembles $E_i \in M$ et de relations d'équivalence régulières $\mathcal{R}_i$:

$$\text{(A)} \qquad E \underset{\mathcal{R}_1}{\supset} E_1 \underset{\mathcal{R}_2}{\supset} \ldots \supset E_{i-1} \underset{\mathcal{R}_i}{\supset} E_i \supset \ldots \underset{\mathcal{R}_l = \mathcal{R}_0}{\supset} E_l = \{u\}$$

telle que $\mathcal{R}_i$ appartienne à $\Sigma_{F_{i-1}}$ et que E_i soit la classe distinguée définie par $\mathcal{R}_i$; $\mathcal{R}_l = \mathcal{R}_0$ est l'égalité dans E_{l-1}.

Deux suites normales (A) et (A′) sont dites isomorphes : $(A) \simeq (A')$ si elles ont même longueur $l = l'$, et si les ensembles quotients $E_i/\mathcal{R}_{i+1}$, $E'_j/\mathcal{R}'_{j+1}$ convenablement associés, sont deux à deux isomorphes, c'est-à-dire s'il existe entre leurs éléments une correspondance biunivoque *dans laquelle les classes distinguées se correspondent.* Cette dernière condition est satisfaite dans toute relation d'isomorphisme fournie par le second théorème d'isomorphisme. La condition d permet de définir sans difficulté les suites

---

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 704.

normales *subdivisions* d'une suite normale donnée, et l'on a la propriété suivante :

Si (A_1) *est une subdivision de* (A), *toute suite normale* (A') *isomorphe à* (A) *possède une subdivision* (A'_1) *isomorphe à* (A_1).

3. Nous considérons maintenant pour chaque structure Σ_F, un sous-ensemble $\mathcal{F}_F$ de Σ_F, qui n'est pas nécessairement une structure, qui comprend l'égalité et l'équivalence absolue et satisfait aux conditions suivantes :

α. $\mathcal{F}_F$ contient, en même temps que deux relations d'équivalence, leur *intersection ;*

β. Il existe dans $\mathcal{F}_F$ un sous-ensemble de relations d'équivalence, appelées *relations fondamentales*, associables entre elles et avec toute relation de $\mathcal{F}_1$: l'équivalence absolue et l'égalité sont fondamentales;

γ. Si une relation $\mathcal{R}_1$ de $\mathcal{F}_F$ (fondamentale dans $\mathcal{F}_F$) est consécutive à une relation $\mathcal{R}_2$ de Σ_F, cette relation, considérée dans la classe distinguée F_2 définie par $\mathcal{R}_2$, appartient à $\mathcal{F}_{F_2}$ (est fondamentale dans $\mathcal{F}_{F_2}$).

Appelons *suite fondamentale* une suite normale dans laquelle toute relation est fondamentale. Le théorème suivant généralise le théorème de Schreier :

Théorème I. — *Deux suites fondamentales*

(A) $$E \underset{\mathcal{R}_1}{\supset} E_1 \underset{\mathcal{R}_2}{\supset} \ldots \underset{\mathcal{R}_l}{\supset} E_l = \{u\},$$

(B) $$E \underset{\mathcal{R}'_1}{\supset} E'_1 \underset{\mathcal{R}'_2}{\supset} \ldots \underset{\mathcal{R}'_{l'}}{\supset} E'_{l'} = \{u\}$$

admettent des subdivisions isomorphes (A') *et* (B') (qui ne sont pas nécessairement fondamentales).

Dans la démonstration de ce théorème, on doit d'abord examiner à part le cas où l'une des suites est de longueur 2 :

(B) $$E \underset{\mathcal{R}'_1}{\supset} E'_1 \underset{\mathcal{R}'_2}{\supset} E'_2 = \{u\},$$

et mettre en évidence une propriété remarquable : *chacune des l relations d'équivalence introduites dans* (B) *après* E'_1, *dans le passage de* (B) *à* (B'), *appartient à un ensemble* $\mathcal{F}$. Cette propriété permet d'établir ensuite le théorème dans le cas général.

4. Appelons *suite de composition* une suite normale n'admettant aucune répétition, et telle que toute subdivision de cette suite admette au moins une répétition. Du théorème I résulte le théorème suivant, qui généralise le théorème de Jordan-Hölder :

Théorème II. — *Deux suites de composition fondamentales (s'il en existe) sont isomorphes.*

5. *L'existence de suites de composition* est assurée dans l'ensemble E si celui-ci satisfait aux conditions suivantes :

A. *Condition maximale :* dans tout sous-ensemble N d'une structure Σ_F quelconque, il existe au moins une relation d'équivalence *maximale*, c'est-à-dire qui n'est consécutive à aucune autre relation de N.

B. *Condition minimale :* dans tout sous-ensemble M′ de M, il existe au moins un ensemble F qui est *minimal*, c'est-à-dire qui ne contient aucun autre élément de M′.

Théorème III. — *Dans un ensemble* E *satisfaisant aux conditions maximale et minimale, deux suites fondamentales admettent comme subdivisions deux suites de composition isomorphes.*

On peut d'ailleurs formuler une condition supplémentaire qui, adjointe à la condition maximale, entraîne, avec la condition minimale, l'existence de suites de composition fondamentales.

GÉOMÉTRIE. — *La définition analytique de l'égalité en géométrie.* Note de M. **J. Le Roux**, présentée par M. Gaston Julia.

Le rôle important que joue, en géométrie et en mécanique, la théorie des groupes de transformations de Lie, donne de l'intérêt au perfectionnement des méthodes qui permettent de faciliter la diffusion de cette théorie.

La notion de groupe s'introduit en géométrie par la définition de l'égalité des figures.

Deux figures égales doivent se correspondre point par point.

Lorsqu'on ajoute que deux figures égales à une troisième sont égales entre elles, on exprime que l'ensemble des correspondances considérées constitue un groupe.

Les groupes susceptibles de représenter l'égalité des figures satisfont à des conditions énoncées par Lie [1], suivant une suggestion de Helmholtz [2] :

1° *Tout couple de points admet un invariant et un seul.* L'invariant est une fonction des coordonnées des deux points, conservant la même valeur

---

[1] *Theorie der Transformationsgruppen* (Dritter Abschnitt, Abtheilung V. Rap. 20, S. 399 ff.).

[2] *Gött. Nachr.*, 1868, S. 197 ff.

quand on remplace ces points par leurs correspondants. On ne considère pas comme différents deux invariants fonction l'un de l'autre.

2° *Un système de plus de deux points n'admet pas d'autres invariants que les fonctions des invariants élémentaires obtenus en associant deux à deux les points de ce système.*

Le problème de la construction des groupes satisfaisant aux conditions de Lie se résout, sans aucune notion géométrique préalable, par voie purement analytique, le point étant défini par un ensemble de coordonnées.

La solution se trouve simplifiée par la démonstration de la proposition fondamentale suivante :

Quelles que soient les coordonnées qui servent à définir les points, il est toujours possible de trouver d'autres coordonnées par lesquelles la correspondance entre les points homologues des figures égales se ramène à la forme homographique

$$y'_k = \frac{\Sigma b_{ki} y_i}{\Sigma b_{ni} y_i}, \qquad y_n = y'_n = 1 \qquad (k = 1, 2, \ldots, n-1).$$

Je définis d'abord les coordonnées multipolaires.

Prenons une base B formée d'un nombre de points $P_1, P_2, \ldots, P_n$ égal au nombre des dimensions de la géométrie considérée.

Les bases B', égales à B, devront satisfaire à la condition que l'invariant $I(P'_i P'_k)$ correspondant à deux points de B' soit égal à l'invariant homologue de B

$$(1) \qquad I(P'_i, P'_k) = I(P_i P_k).$$

Le nombre de ces relations est $n(n-1)/2$; celui des coordonnées de B' est n^2; l'ensemble des bases B' dépend donc de $n(n+1)/2$ paramètres arbitraires.

A la base B adjoignons un point M et à l'une des bases B' un point M', tel que les deux figures (B, M) et (B', M') soient égales. On aura les n relations

$$(2) \qquad I(M', P'_i) = I(M, P_i).$$

Si les points P_i ont été convenablement choisis, on pourra, au moins dans un domaine suffisamment restreint, déduire de ces relations les coordonnées de M' en fonction de celles de M et des paramètres arbitraires qui définissent B'

$$(3) \qquad x'_i = f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n; a_1, a_2, \ldots, a_\nu) \qquad \left[\nu = \frac{n(n+1)}{2}\right].$$

Je donne le nom de coordonnées multipolaires aux fonctions $I(M, P_i)$.

Dans le groupe G ainsi défini, considérons le sous-groupe G′ formé par les transformations qui laissent un point général P_0 en coïncidence avec son homologue P'_0. Ce sous-groupe ne dépend que de $n(n-1)/2$ paramètres.

On a alors

$$(4) \qquad I(M, P_0) = I(M', P_0).$$

On en conclut que le sous-groupe G′ ne s'applique en réalité qu'à $n-1$ variables.

Prenons maintenant des bases infiniment petites B et B′, formées de points voisins de P_0. Tenant compte de l'équation (4), je remplace l'équation (2) par la suivante

$$(5) \qquad I(M', P'_i) - I(M'P_0) = I(M, P_i) - I(M, P_0).$$

Désignons par $e_1, e_2, \ldots, e_n$, les coordonnées de P_0, et écrivons simplement I et I′ au lieu de $I(M, P_0)$, $I(M', P_0)$.

L'équation (5) se ramènera, à la limite, à la forme

$$(6) \qquad \sum h'_{ik}\frac{\partial I'}{\partial e_k} = \sum h_{ik}\frac{\partial I}{\partial e_k}.$$

Les dérivées partielles $\partial I/\partial e_k$ et $\partial I'/\partial e_k$ constituent un nouveau système de coordonnées liées par n relations linéaires et homogènes. On peut en déduire les $\partial I'/\partial e_k$ en fonction linéaire et homogène des $\partial I/\partial e_k$. Si l'on remplaçait l'invariant I par un autre invariant J, fonction de I, toutes ces quantités seraient multipliées par un même facteur. Le rapport de deux d'entre elles ne serait pas modifié. On posera par exemple,

$$\frac{\partial I}{\partial e_k} : \frac{\partial I}{\partial e_n} = y_k, \qquad \frac{\partial I'}{\partial e_k} : \frac{\partial I'}{\partial e_n} = y'_k,$$

et l'on obtient enfin les coordonnées à transformations homographiques. Les n coordonnées $x_1, x_2, \ldots, x_n$ d'un point M se trouvent définies si l'on connaît les $n-1$ coordonnées $y_1, y_2, \ldots, y_{n-1}$, jointes à la relation $I(M, P_0) = \text{const.}$

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *La base géométrique du théorème de M. Mandelbrojt sur les points singuliers d'une fonction analytique.* Note de M. **R. de Misès**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Le théorème si important de M. Mandelbrojt sur les points singuliers d'une fonction analytique ([1]) repose sur un simple fait géométrique que

([1]) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1456.

l'on peut établir indépendamment de toute notion empruntée à la théorie des fonctions. Il s'agit d'une propriété générale des ensembles fermés de points, dans l'espace à n dimensions [2], et, pour l'appliquer, il suffit de savoir que les points singuliers d'une fonction analytique forment un ensemble fermé avec $n=2$.

Théorème. — *Soient* (P) *un ensemble fermé de points* P *et* R(M) *le rayon de la plus grande sphère dont le centre est* M *et à laquelle nul point de* (P) *n'est intérieur. En tout point où* $R(M)\neq 0$, *la dérivée première de* R(M) *dans toute direction* MX *existe et est égale à* $-\cos\varphi$, *si* φ *désigne le plus petit angle* PMX *pour un* P *qui se trouve sur la sphère de centre* M *et de rayon* R. [En d'autres termes : sur cette sphère, φ est le rayon sphérique de la plus grande calotte dont l'axe est MX et à laquelle nul point de (P) n'est intérieur.]

Sur toute sphère R(M) se trouve au moins un point de (P). Si P_1 est un tel point, nous dirons que M est *attaché à* P_1. L'ensemble de points attachés à un point isolé P_1 est un domaine convexe dont les points frontière se trouvent sur certains plans bissecteurs entre P_1 et d'autres points de (P). Si M est un point *intérieur* d'un tel domaine, il faut que P_1 soit le seul point auquel M est attaché, et, en ce cas, R(M) est dérivable au sens ordinaire : le gradient de R(M) possède la valeur 1 et la direction P_1M, de sorte que la dérivée en direction MX est $-\cos P_1MX$. Si un segment MM_1 de la droite MX seulement appartient au domaine, on a encore une dérivée égale à $-\cos P_1MX$, et l'on voit facilement que la calotte dont l'axe est MX et dont le bord est formé par le cercle passant par P_1 ne contient dans son intérieur nul point de (P). Donc aucune difficulté autant que tous les points de (P) sont isolés.

Prenons maintenant M pour origine d'un système de coordonnées, MX pour axe des x et posons $R(M)=R_0$. Un point quelconque de l'espace sera caractérisé par son abscisse x et sa distance r à l'origine. Si M est attaché à $P_0(x_0, R_0)$, un point $M_1(h, h)$ situé sur la droite MX ne pourra être attaché à un point $P(x_1, r_1)$ extérieur à la sphère

$$\frac{r^2-R_0^2}{2(x-x_0)}=h \tag{1}$$

[2] M. Hadamard a bien voulu m'indiquer que M. Bouligand, dans son *Introduction à la géométrie infinitésimale directe*, nos 92-93, et plus tard à la Société Royale des Sciences de Liége en 1933, s'est occupé du même problème, mais sans parvenir au résultat définitif déduit ci-dessus.

dont le centre est M_1 et qui passe par P_0. D'où, pour x_1, r_1, les inégalités

$$(2)\qquad x_1 - x_0 \geqq 0, \qquad r_1 - R_0 \geqq 0, \qquad 0 \leqq \frac{r_1^2 - R_0^2}{2(x - x_0)} \leqq h.$$

Supposons maintenant qu'aucun point de (P) ne remplisse les conditions $r = R_0$ et $x > x_0$. Il s'ensuit, en vertu de l'hypothèse que (P) soit fermé, que, pour tout ε positif, on peut trouver un δ tel que nul point de (P) ne satisfait simultanément à $x_1 - x_0 > \varepsilon$ et à la dernière des inégalités (2) avec un $h < \delta$. Donc, si M_1 tend vers M, c'est-à-dire si h tend vers zéro, l'abscisse de tous les points P_1 auxquels M_1 est attaché tend vers x_0 et, par conséquent, l'angle P_1MX vers l'angle P_0MX et le rayon $\overline{M_1P_1} = R_1$ vers $\overline{MP_0} = R_0$. Tout triangle MM_1P_1 donne $n_1^2 = r_1^2 - h^2 - 2hR_1 \cos P_1M_1O$, d'où

$$(3)\qquad \frac{R_1 - R_0}{h} = \frac{1}{R_1 + R_0}\left[\frac{r_1^2 - R_0^2}{h} - h - rR_1 \cos P_1M_1X\right].$$

Le premier terme entre crochets est positif et inférieur à $2(x_1 - x_0)$, vu la dernière inégalité (2). Donc, le deuxième membre de (3) tend vers $-\cos P_0MX$. C. Q. F. D.

Remarque. — On arrive au même résultat si l'on remplace dans l'énoncé du théorème la plus grande sphère à laquelle nul P n'est intérieur, par la plus petite à laquelle aucun point de (P) n'est extérieur.

ANALYSE MATHÉMATIQUE ET CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certaines solutions de l'équation de Chapman.* Note de M. **Paul Lévy**.

On peut obtenir des solutions de l'équation de Chapman par un procédé simple qui semble n'avoir pas encore été signalé. Si une fonction $f(x, s, t)$ est sommable en x sur tout l'axe réel, et si l'on a presque partout

$$(1)\qquad f(x, s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y, s, u) f(x - y, u, t)\, dy \qquad (s < u < t),$$

la série

$$(2)\qquad \varphi(x, s, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} f(x + n, s, t)$$

est presque partout convergente, et vérifie presque partout l'équation

$$(3)\qquad \varphi(x, s, t) = \int_0^1 \varphi(y, s, u)\, \varphi(x - y, u, t)\, dy \qquad (s < u < t),$$

de sorte que $\varphi(x - y, s, t)$ est solution de l'équation de Chapman.

Un cas important est celui où $f(x, s, t)$ est la densité de probabilité relative à une variable aléatoire, fonction de s et t, qui, d'après (1), est alors de la forme $X(t) - X(s)$, $X(t)$ étant une fonction de t à accroissements aléatoires indépendants. Si $\xi(t)$ est une variable définie par rapport au module un (ou, si l'on préfère, une abscisse curviligne sur une courbe fermée C de longueur unité) et dont une des valeurs est $X(t)$, $\varphi(x, s, t)$ est la densité de probabilité relative à $\xi(t) - \xi(s)$. Le passage de (1) à (3) a ainsi une signification bien claire ([1]).

Généralisons le problème, en supposant les variables $X(t) - X(s)$ et $\xi(t) - \xi(s)$ définies par leurs fonctions de répartition, qui peuvent n'être pas absolument continues; les formules (1) à (3) sont alors remplacées par des formules de formes bien connues, que nous noterons (1'), (2') et (3'), où figurent ces fonctions.

L'expression générale d'une fonction $X(t)$ à accroissements aléatoires indépendants est bien connue. Il peut arriver que toutes les valeurs possibles de $X(t)$ soient entières; soit $N(t)$ une telle expression. $X(t) + N(t)$ ayant même partie fractionnaire que $X(t)$, une infinité de solutions de (1') peuvent conduire à la même solution de (3'); de même pour (1) et (3). Pour obtenir toutes les solutions de (1') conduisant à une même solution de (3'), il faut observer que $X(t)$ et $N(t)$ peuvent n'être pas indépendants; d'une part les points de discontinuité mobiles de ces deux quantités peuvent ne pas être indépendants; d'autre part pour tout point de discontinuité (fixe ou mobile) commun à $X(t)$ et $N(t)$, on peut établir entre les accroissements de ces deux expressions une corrélation absolument quelconque. C'est donc seulement si $X(t)$ ne comprend qu'un terme non aléatoire et un terme gaussien que $N(t)$ est nécessairement indépendant de $X(t)$.

Il est d'autre part possible qu'une fonction de répartition, solution de (3'), ne puisse pas être déduite par (2') d'une fonction de répartition de (1'). Il peut en effet arriver que, s et t variant dans certains intervalles i, i', ... (tous les deux dans le même intervalle), $\xi(t) - \xi(s)$ corresponde à une

---

([1]) Tant pour (1) que pour (3), la multiplication des solutions qui sont des densités de probabilité par un facteur de la forme $k(s)/k(t)$ $[k > 0]$ donne les solutions non négatives, et ne s'annulant sur tout l'axe des x pour aucun système de valeurs de s et t les plus générales. Il est même facile d'en déduire toutes les solutions non négatives.

La solution la plus simple de (1) s'obtient en prenant pour $X(t)$ une variable gaussienne. Il est intéressant de comparer la solution de (3) qui s'en déduit à celle considérée par MM. Volterra et Hostinsky aux pages 205-209 de leur récent Livre *Les opérations infinitésimales linéaires*.

répartition uniforme de la probabilité sur C, et que pour d'autres intervalles i_p, i'_p, ... ($p=2, 3, \ldots$), $\xi(t)-\xi(s)$ soit nécessairement multiple de $1/p$, les p valeurs possibles étant également probables. S'il existe au moins un tel intervalle (i ou i_p) non réduit à un point, ou une infinité d'intervalles réduits chacun à un point τ ($\tau-0$ et $\tau+0$ devant alors être distingués) et tels que les valeurs de τ ne forment pas une suite indéfiniment croissante, $\xi(t)$ ne peut pas être considéré comme la partie fractionnaire d'une expression $X(t)$ à accroissements aléatoires indépendants, et cette conclusion s'applique aussi à $\xi(t)+\eta(t)$, si $\eta(t)$ est la partie fractionnaire d'une expression $Y(t)$ à accroissements aléatoires indépendants.

Pour revenir aux formules (1) à (3), il n'y a qu'à observer que les conditions nécessaires et suffisantes pour que $X(t)-X(s)$ dépende d'une loi absolument continue sont les suivantes : pour tout point de discontinuité fixe, l'accroissement de $X(t)$ doit dépendre d'une telle loi. Si $X(t)-X(s)$ ne comprend ni discontinuité fixe ni terme gaussien, il faut qu'il existe avec une probabilité positive, entre s et t, des discontinuités mobiles, et que la fonction de répartition dont dépend l'accroissement de $X(t)$ pour ces points n'ait pas presque partout une dérivée nulle. Pour obtenir ainsi une solution de (1), il faut et il suffit que ces conditions soient réalisées pour n'importe quel intervalle (s, t).

Observons d'autre part que la formule (1), excluant l'hypothèse que $X(t)-X(s)$ n'ait qu'une valeur possible, implique l'augmentation constante de la dispersion de $X(t)$; $f(x, s, t)$ varie toujours effectivement avec s et t (au moins sur certaines parties de l'axe des x). Les équations (1'), (3) et (3') peuvent au contraire avoir des solutions non négatives indépendantes de s et t [2].

---

[2] Pour (3) la solution la plus générale, indépendante de s et t, est $\Sigma a_n e^{inx}$, un nombre fini de coefficients a_n étant égaux à 1, et les autres étant nuls; la seule solution réelle non négative et non identiquement nulle est 1. Pour (1), on a aussi des solutions indépendantes de s et t qui sont les transformées de Fourier de fonctions toujours égales à zéro ou un; elles peuvent être réelles; mais elles ne peuvent pas être non négatives sur tout l'axe des x et non identiquement nulles.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un problème sur les lignes asymptotiques et la méthode de l'intégration logique des équations différentielles de M. Jules Drach.* Note de M. **Dragoslav S. Mitrinovitch.**

Soit une surface d'équation

$$z = f_0(x)y^3 + f_1(x)y^2 + f_2(x)y + f_3(x) \qquad (f_0 \neq 0). \tag{1}$$

L'équation différentielle des asymptotiques sur cette surface sera une équation de la forme

$$A\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + 2By\frac{dy}{dx} + Cy^2 + 2D\frac{dy}{dx} + 2Ey + F = 0, \tag{2}$$

où (¹)

$$\left\{\begin{array}{l} A = 1, \qquad B = \dfrac{1}{2}\dfrac{f'_0}{f_0}, \qquad C = \dfrac{1}{6}\dfrac{f''_0}{f_0}, \qquad D = \dfrac{1}{6}\dfrac{1}{f_0}\left(2f'_1 - \dfrac{f'_0}{f_0}f_1\right), \\ E = \dfrac{1}{12}\dfrac{1}{f_0}\left(f''_1 - \dfrac{1}{3}\dfrac{f''_0}{f_0}f_1\right), \qquad F = \dfrac{1}{6}\dfrac{1}{f_0}\left[f''_2 - \dfrac{1}{3}\dfrac{f_1}{f_0}\left(f''_1 - \dfrac{1}{3}\dfrac{f''_0}{f_0}f_1\right)\right], \end{array}\right. \tag{3}$$

toutes les fois que

$$3f_0^2f'_2 - 2f_0f_1f'_1 + f_1^2f'_0 = 0, \tag{4}$$

$$27f_0^3f''_3 - 9f_0^2f_1f''_2 + 3f_0f_1^2f''_1 - f_1^3f''_0 = 0. \tag{5}$$

Nous avons montré (²) que l'équation (2), dont les coefficients A, B, C, D, E, F peuvent être des fonctions arbitraires de x, se ramène à

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{M\lambda^3 + N\lambda^2 + P\lambda}{\lambda^2 + Q} \tag{6}$$

à l'aide de la transformation

$$y = \frac{\lambda^2 - (b - b_1)\lambda + c}{(a - a_1)\lambda},$$

où l'on a posé

$$\Delta = B^2 - AC \neq 0, \qquad a = \frac{B + \sqrt{\Delta}}{A}, \qquad a_1 = \frac{B - \sqrt{\Delta}}{A},$$

$$b = \frac{D\sqrt{\Delta} + BD - AE}{A\sqrt{\Delta}}, \qquad b_1 = \frac{D\sqrt{\Delta} - BD + AE}{A\sqrt{\Delta}},$$

(¹) Les lettres accentuées désigneront, dans ce qui suit, les dérivées prises par rapport à x.

(²) *Publications mathématiques de l'Université de Belgrade*, 5, 1936, p. 10-22.

et

$$c = -\frac{1}{\Delta A}\begin{vmatrix} A & B & D \\ B & C & E \\ D & E & F \end{vmatrix};$$

$$M = [\log(a - a_1)]' - a_1,$$
$$N = b' - b'_1 - (ab_1 - a_1 b) - (b - b_1)[\log(a - a_1)]',$$
$$P = c[\log(a - a_1)]' - ac - c',$$
$$Q = -c.$$

Si l'on suppose que $N = 0$, l'équation (6) prend la forme

$$\frac{dz}{dx} = \frac{2Mz^2 + 2Pz}{z + Q} \qquad (z = \lambda^2);$$

cette équation peut être transformée ([3]) en équation différentielle des géodésiques des surfaces spirales, à savoir

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)^2 + Y^2 = \Phi(X).$$

Nous avons récemment fait voir ([4]) qu'on peut former tous les cas où la dernière équation peut s'intégrer complètement par des quadratures, que l'on doit à la méthode de l'intégration logique des équations différentielles de M. Jules Drach.

En formant le coefficient N d'après les expressions (3), on voit que l'équation $N = 0$ s'écrit

$$\frac{d^3 f_1}{dx^3} + \alpha_1 \frac{d^2 f_1}{dx^2} + \alpha_2 \frac{df_1}{dx} + \alpha_3 f_1 = 0, \tag{7}$$

α_k étant des combinaisons déterminées de f_0 et de ses dérivées.

Il s'ensuit des relations (4), (5) et (7) que tous les coefficients figurant dans l'équation (1) peuvent être déterminés en fonction du coefficient f_0, en intégrant au préalable l'équation différentielle linéaire de troisième ordre (7) qui définit f_1.

Or on aura la proposition suivante :

La détermination des asymptotiques sur la surface (1), *dont les coefficients* f_1, f_2, f_3 *sont des fonctions de* f_0 *définies par* (4), (5), (7), *se ramène, en dernière analyse, à l'équation différentielle de la Balistique extérieure qui est étudiée complètement par M. Jules Drach* ([5]).

([3]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1706-1708.
([4]) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1194-1196.
([5]) *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, 37, 1920, p. 1-96.

Le problème que nous venons de traiter se rattache à un problème indiqué par M. Jules Drach [6] concernant les asymptotiques de surfaces générales de troisième degré.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un lien entre la théorie des équations aux dérivées partielles et celle des fonctions analytiques d'une variable.* Note de M. **Stefan Bergmann**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à une Note antérieure [1] à laquelle nous renvoyons pour les notations. Pour étudier l'allure de

$$\mathfrak{U}=\int_{-1}^{+1}\mathrm{E}(z,\bar{z},t)f\left[\frac{1}{2}z(1-t^2)\right]d\tau \qquad \left(d\tau=\frac{dt}{\sqrt{1-t^2}}\right)$$

au voisinage d'un point singulier, lorsque f est méromorphe, il suffit de considérer le cas spécial où $f=f_n=[1/2\,z(1-t^2)-\alpha]^n$, $n>0$ entier. Dans le cas où E a une forme spéciale, le théorème suivant permet cette étude :

Soit $\mathrm{E}=\exp\left(\sum_{k=1}^{p}\varphi_k t^k\right)$, $\varphi_k\equiv\varphi_k(z,\bar{z})$. *Alors* $\mathfrak{U}=\int_{-1}^{+1}\mathrm{E}f_n\,d\tau$ *satisfait non seulement à* $\mathrm{L}_1=0$, *mais aussi aux deux équations différentielles*

$$(1)\qquad \mathfrak{U}^{(p'+3)}=\sum_{\varkappa=0}^{p'+2}\alpha_\varkappa(z,\bar{z})\,\mathfrak{U}^{(\varkappa)}=0 \quad (p'\leq p),\qquad \mathfrak{U}^{(\varkappa)}\equiv\frac{\partial^\varkappa\mathfrak{U}}{\partial z^\varkappa},$$

où les $\alpha_\varkappa$ *sont des fonctions rationnelles de* z, $\bar{z}$, φ_k *et d'un nombre fini de dérivées de* φ_k *et à une autre équation* (1 a) *avec dérivées par rapport à* $\bar{z}$.

Pour simplifier soit $n=1$. Soit $j=\mathrm{E}f_1/\sqrt{1-t^2}$. Formons l'expression

$$(2)\quad j^{(p+3)}+\sum_{\varkappa=0}^{p+2}\alpha_\varkappa(z,\bar{z})\,j^{(\varkappa)}+\frac{d\left\{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}\mathrm{E}(z-2\alpha-t^2z)^{-(p+3)}\sum_{\varkappa=0}^{(p+1)(p+3)}\mathrm{S}_\varkappa(z,\bar{z})\,t^\varkappa\right\}}{dt}=0$$

$$\left(j^{(\varkappa)}=\frac{d^\varkappa j}{dz^\varkappa}\right).$$

et déterminons les $\alpha_\varkappa$ et $\mathrm{S}_\varkappa$ de façon que (2) soit identiquement égale à zéro.

---

(6) *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1458-1461.

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1198.

Mettons en facteur devant le crochet $E(1-t^2)^{-1/2}(z-2\alpha-t^2z)^{-(p+4)}$: dans le crochet, il restera un polynome en t du degré $(p+2)(p+3)$. Ses coefficients dépendent linéairement de α_χ et S_χ. En égalant ces coefficients à zéro, nous obtenons un système de $(p+2)(p+3)+1$ équations linéaires pour déterminer les α_χ et S_χ. Le coefficient de $t^{(p+2)(p+3)-k}$ pour $k=0, 1, \ldots, (p+1)(p+3)$ ne dépend que de α_χ et de $(k+1)$ derniers S_ρ, à savoir $\rho=(p+1)(p+3)-s$, $s=0, 1, \ldots, k$. C'est pourquoi on peut successivement calculer les S_χ et l'on obtient un système **S** d'équations linéaires où interviennent seulement les α_χ. Si le déterminant de **S** ne s'annule pas identiquement, on peut calculer les α_χ. En appliquant à (2) l'opération $\int_{-1}^{+1}\ldots dt$, nous obtenons (1) avec $p'=p$. Si le déterminant de **S** est identiquement nul, il existe une combinaison linéaire entre les termes du système **S**, d'où (1) avec $p'<p$.

Lorsqu'on veut calculer ces équations différentielles ordinaires, il est commode de former, au lieu d'une équation, un système d'équations différentielles ordinaires. Par exemple dans le cas de $\Delta\mathfrak{U}+\mathfrak{U}=0$ où l'on a $E=\exp\left(it\sqrt{z\bar{z}}\right)$, on pose

$$\left[\frac{1}{2}z(1-t^2)-\frac{1}{2}\alpha\right]^{-1}=(z\psi)^{-1}[(t+\psi)^{-1}-(t-\psi)^{-1}], \qquad \psi=z^{-\frac{1}{2}}(z-\alpha)^{\frac{1}{2}}.$$

Pour $F=\int_{-1}^{+1}\exp\left(it\sqrt{z\bar{z}}\right)(t-\psi)^{-1}\,d\tau$ et $H=\int_{-1}^{+1}\exp\left(it\sqrt{z\bar{z}}\right)d\tau$, on a

$$4zH_{zz}+4H_z+\bar{z}H=0, \qquad -2\alpha z F_z+\left[\alpha+i\sqrt{z\bar{z}}(2z\psi_z+\psi)\right]F-4z^3\psi_z H_z=0.$$

On a même un théorème plus général ([2]). Il suffit de demander que E satisfasse à

$$(3) \qquad E^{(n)}=\sum_{l=0}^{n-1}R_l E^{(l)}, \qquad \frac{\partial E}{\partial t}=\sum_{l=0}^{n-1}Q_l E^{(l)}, \qquad E^{(l)}=\frac{\partial^l E}{\partial z^l},$$

([2]) Remarquons qu'un théorème semblable a lieu dans le cas des fonctions harmoniques à *trois* variables. Voir *Math. Ann.*, **101**, 1929, p. 534.

On peut appliquer ce théorème dans l'étude des potentiels newtoniens. Par exemple P. Boulate considère dans *Bull. de l'Inst. math. de Tomsk*, **1**, 1937, p. 305, le potentiel $F(x, y, z)=\int_0^{2\pi}\varphi(s)\,ds/R$, $R^2=x^2+(y-a\sin s)^2+(z-b\sin s)^2$, et son prolongement analytique, où $\varphi(s)$ est une fonction algébrique arbitraire. F est une fonction transcendante avec une ligne de ramification logarithmique en $x=0$, $(y/a)^2+(z/b)^2=1$. F possède la propriété suivante : il existe une suite $\mathfrak{a}^{(t)}$ $(0<t<\infty)$, de surfaces algébriques $A^{(t)}(x, y, z)=0$ et une suite de fonctions $B^{(t)}(x, y, z)$ algébriques en x, y, z et telles qu'on a sur chaque $\mathfrak{a}^{(t)}$, $F=B^{(t)}$.

où R_l et Q_l sont des polynomes en t et des fonctions algébriques en z, $\bar{z}$ et que

$$f^{(k)}+\sum_{r=1}^{k-1}\frac{f^{(r)}P_r}{V}=0,\quad V(0)\neq 0,\quad f^{(r)}\equiv\frac{d^r f(w)}{dw^r},$$

où P_r et V sont des polynomes. Si entre E et f n'existe aucune relation de la forme

$$(4)\qquad \sum_r\sum_l \frac{\partial^r f\left[\frac{1}{2}z(1-t^2)\right]}{\partial z^r}\cdot\frac{\partial^l E(z,\bar{z},t)}{\partial z^l}S_{rl}(z,\bar{z},t)=0,$$

où S_{rl} sont des polynomes en t d'un degré bien déterminé et fonctions algébriques en z, $\bar{z}$, alors U satisfait à (1) et α_k sont des fonctions algébriques en z, $\bar{z}$.

Étant donné $\Sigma a_{mn} z^m \bar{z}^n$, on peut constater (voir Note précédente) si f ne possède que des pôles et l'on peut calculer les modules de ces pôles.

Supposons maintenant que pour l'équation $L_1=0$ existe une fonction E satisfaisant à (3) telle que pour $f=(w-\alpha)^{-n}$ ($n>0$ entier), il n'existe aucune relation de la forme (4) $\left[\text{par exemple quand } E=\exp\left(\sum_{k=1}^{p}\varphi_k t^k\right)\right]$. Dans ce cas, au voisinage de chaque pôle P de f, $\mathfrak{U}$ se décompose en deux termes $\mathfrak{U}_1$ et $\mathfrak{U}_2$ où $\mathfrak{U}_1$ est régulier au voisinage de P, tandis que $\mathfrak{U}_2$ possède un point singulier en P et satisfait à $L_1=0$ et à deux équations différentielles ordinaires du type (1) et (1 a).

Pour certaines équations du type hyperbolique, il existe une correspondance analogue, les $f_k(w)$ étant des fonctions d'une variable réelle w.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorème général sur les singularités périphériques des séries de Dirichlet.* Note de M. **Carlos Biggeri**, présentée par M. Émile Borel.

J'appellerai point *périphérique* d'une série de Dirichlet un point placé sur sa droite de convergence simple, et, pour simplifier l'exposé, je supposerai que cette droite est l'axe imaginaire.

Théorème. — *Soit $f(z)$ la fonction analytique définie par la série de Dirichlet*

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n z},$$

dont l'abscisse de convergence simple est égale à zéro. Posons

$$g(h) \equiv e \overline{\lim_{n \to \infty}} \frac{1}{n} \sqrt[n]{\left| \sum_{m=0}^{\infty} a_m \lambda_m^n e^{-\lambda_m h} \right|} \qquad (h > 0),$$

$$\xi(h) = 2h^2[1 - h g(h)].$$

Alors on a :

1° $\xi(h)$ *n'est pas négative, pour toute valeur de* $h > 0$;

2° *pour que* $f(z)$ *ait, au moins, un point singulier périphérique à distance finie, il faut et il suffit que* $\xi(h)$ *ait une limite ordinaire finie, pour* $h \to +\infty$;

3° *pour que tout point périphérique à distance finie, soit régulier pour* $f(z)$, *il faut et il suffit que* $\xi(h)$ *ait une limite ordinaire infinie, pour* $h \to +\infty$;

4° *si* $\xi(h)$ *a une limite ordinaire finie* ξ, *pour* $h \to +\infty$, *l'un au moins des deux points* $\pm i\sqrt{\xi}$, *est le point singulier périphérique de* $f(z)$ *le plus rapproché de l'origine;*

5° *si* $f(z)$ *a, au moins, un point singulier (périphérique ou non) à distance finie, en posant*

$$g_1(h) \equiv e \overline{\lim_{n \to \infty}} \frac{1}{n} \sqrt[n]{\left| \sum_{\frac{n}{2h} \leq \lambda_m \leq \frac{3n}{2h}} a_m \lambda_m^n e^{-\lambda_m h} \right|} \qquad (h > 0),$$

$$\xi_1(h) \equiv 2h^2[1 - h g_1(h)],$$

on a :

a. $\xi_1(h)$ *n'est pas négative, pour h suffisamment grand;*

b. pour que $f(z)$ *ait, au moins, un point singulier périphérique à distance finie, il faut et il suffit que* $\xi_1(h)$ *ait une limite ordinaire finie,* ξ_1, *pour* $h \to +\infty$, *et l'un, au moins, des deux points* $\pm i\sqrt{\xi_1}$, *est le point singulier périphérique de* $f(z)$ *le plus rapproché de l'origine;*

6° *si* $f(z)$ *a, au moins, un point singulier non périphérique à distance finie, pour que tout point périphérique à distance finie soit régulier pour* $f(z)$, *il faut et il suffit que* $\xi_1(h)$ *ait une limite ordinaire infinie, pour* $h \to +\infty$.

Démonstration. — 1° Pour $h > 0$, on a

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(h)}{n!}(z-h)^n,$$

et le rayon de convergence de cette série est $1/g(h) \geq h$, d'où $\xi(h) \geq 0$.

2°, 3° et 4° Appelons d la valeur absolue de l'ordonnée du point singu-

lier périphérique le plus rapproché de l'origine. On a

$$\frac{1}{g(h)} \leq \sqrt{d^2+h^2}. \tag{1}$$

Soit ε un nombre positif arbitraire. *Tous* les points de l'intervalle fermé de l'axe imaginaire dont les extrémités sont les points $i(d-\varepsilon)$, $i(-d+\varepsilon)$ sont *réguliers* pour $f(z)$, donc, d'après le théorème de M. Borel, il existe un nombre $\eta_1 \equiv \eta_1(\varepsilon) < 0$, tel que *tous* les points (contour inclus) du rectangle, D, dont les sommets sont les points $[0, i(d-\varepsilon)]$, $[\eta_1, i(d-\varepsilon)]$, $[\eta_1, i(-d+\varepsilon)]$, $[0, i(-d+\varepsilon)]$, sont *réguliers* pour $f(z)$. Le nombre $\eta_1 \equiv \eta_1(\varepsilon)$ étant ainsi fixé, prenons h suffisamment grand pour que l'arc de circonférence de centre $z=h$ passant au point $i(d-\varepsilon)$ et situé à gauche de l'axe imaginaire soit *complètement* intérieur au rectangle D. Donc, pour $h \geq h_0 \equiv h_0(\varepsilon)$, on a

$$\frac{1}{g(h)} > \sqrt{(d-\varepsilon)^2+h^2}. \tag{2}$$

De (1) et (2) l'on tire : $(d-\varepsilon)^2 \leq \overline{\lim}_{h\to\infty} \xi(h) \leq d^2$ et $(d-\varepsilon)^2 \leq \underline{\lim}_{h\to\infty} \xi(h) \leq d^2$.

En prenant des limites, pour $\varepsilon \to 0$, dans ces inégalités et en rapprochant les relations que l'on obtient, on déduit l'existence de limite ordinaire de $\xi(h)$, et en outre $\xi = d^2$. Réciproquement : supposons qu'il existe $\lim \xi(h) = \xi$. A partir de $h_1 \equiv h_1(\varepsilon)$ on a

$$\xi(h) > (\sqrt{\xi}-\varepsilon)^2 \qquad \text{et} \qquad 2h^2\left\{1 - h\left[(\sqrt{\xi}-3\varepsilon)^2+h^2\right]^{-\frac{1}{2}}\right\} < (\sqrt{\xi}-2\varepsilon)^2,$$

donc

$$\frac{1}{g(h)} > \sqrt{(\sqrt{\xi}-3\varepsilon)^2+h^2},$$

c'est-à-dire : *tous* les points de l'intervalle *ouvert* $\left(-i\sqrt{\xi},\, i\sqrt{\xi}\right)$ sont *réguliers* pour $f(z)$. A partir de $h_2 \equiv h_2(\varepsilon)$ on a

$$\frac{1}{g(h)} < \sqrt{(\sqrt{\xi}+3\varepsilon)^2+h^2}. \tag{3}$$

Si les deux points $-i\sqrt{\xi}$ et $i\sqrt{\xi}$ sont *réguliers* pour $f(z)$, avec le même raisonnement que j'ai fait plus haut on voit que : en prenant h suffisamment grand et ε suffisamment petit l'inégalité (3) ne peut jamais être vérifiée; donc : un, au moins, des points $\pm i\sqrt{\xi}$ doit être *singulier* pour $f(z)$. La démonstration de 3° se fait par des considérations analogues à celles que je

viens d'exposer 5° et 6°. Il suffit de voir que, s'il existe un point *singulier*, $\alpha+\beta i$, *à distance finie*, avec $\alpha \leqq 0$, pour h *suffisamment grand*, on a $g(h)=g_1(h)$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le calcul approché du coefficient de contraction d'un jet gazeux.* Note [1] de M. **Caïus Jacob**, présentée par M. Henri Villat.

1. Nous avons donné [2] l'expression du coefficient de contraction d'un jet gazeux plan, qui s'échappe d'un récipient limité par deux droites infinies formant entre elles un angle égal à 2μ $(0<\mu<\pi)$, en supposant que la configuration étudiée présente un axe de symétrie et que le mouvement considéré soit infrasonore. Nous nous proposons actuellement d'indiquer une expression approchée de ce coefficient pour des vitesses d'écoulement suffisamment faibles.

En adoptant les notations de la Note citée, l'expression exacte du coefficient de contraction est

$$(1)\qquad c(\tau_0,\mu)=\frac{1}{1+2\pi\sin\mu\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\dfrac{n\,x_n(\tau_0)}{n^2\pi^2-\mu^2}},$$

où $x_n(\tau)$ représente la solution de l'équation différentielle

$$(2)\qquad F(x_n)\equiv\tau(1-\tau)\,x'_n(\tau)+(1-\tau)\,x_n^2(\tau)+\beta\tau\,x_n(\tau)-\lambda_n[1-(2\beta+1)\tau]=0$$
$$\left(\lambda_n=\frac{n\pi}{2\mu}\right),$$

qui est régulière et égale à l'unité pour $\tau=0$. Ceci étant, on a le lemme suivant : *Si* $h(\tau)\geqq 0$ *est une fonction continue ainsi que sa dérivée première par rapport à* τ, *pour* $0\leqq\tau<1/2\beta+1$, *telle que l'on ait* $h(\tau)\geqq x_n(\tau)$, *quel que soit l'indice* **n**, *et si de plus*

$$(3)\qquad \lambda_{n+p}[h(\tau)-x_n(\tau)]\geqq\lambda_n[h(\tau)-x_{n+p}(\tau)]\qquad(p>0),$$

l'expression qu'on obtient de (1) *en y remplaçant* $x_n(\tau_0)$ *par* $h(\tau_0)$ *donne une*

---

(1) Séance du 13 décembre 1937.

(2) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 423; *Bulletin scientifique de l'École Polytechnique de Timisoara*, 7, 1937, p. 47.

limitation inférieure de $c(\tau_0, \mu)$. Si $h(\tau) > 0$ vérifie les inégalités de sens contraire, on obtient une majorante de $c(\tau_0, \mu)$.

L'établissement de ce lemme est immédiat si l'on tient compte des propriétés des séries alternées. Or, si l'on pose $h_1(\tau) = (1 - 2\beta\tau/1-\tau)^{\frac{1}{2}}$, $h_2(\tau) = (1-\tau)^\beta$, $h_3(\tau) = (1+2\beta\tau)^{\frac{1}{2}}$, on a $h_1(\tau) \leqq x_n(\tau) \leqq h_2(\tau) \leqq h_3(\tau)$, dans tout l'intervalle considéré, et d'autre part nous avons pu établir que les fonctions $h_2(\tau)$ et $h_3(\tau)$ satisfont à la condition (3), dans le même intervalle, tandis que $h_1(\tau)$ vérifie l'inégalité de sens contraire. On en déduit les limitations

$$(4) \qquad \frac{1}{1+\left(\frac{1}{k(\mu)}-1\right)h_3(\tau)} \leqq \frac{1}{1+\left(\frac{1}{k(\mu)}-1\right)h_2(\tau)} \leqq c(\tau_0, \mu) \leqq \frac{1}{1+\left(\frac{1}{k(\mu)}-1\right)h_1(\tau)},$$

$k(\mu)$ étant le coefficient de contraction du jet liquide associé. Les inégalités (4) prouvent que l'approximation faite en remplaçant $c(\tau_0, \mu)$ par l'une des expressions précédentes sera d'autant meilleure que τ_0 sera plus petit. Ainsi, en prenant $\gamma = 1,4$, $\beta = 2,5$ et $0 \leqq \tau_0 \leqq 1/24$, ce qui revient à $V_0 \leqq c_0\sqrt{30}/12$, c_0 étant la célérité du son au point de vitesse nulle, on commet une erreur moindre que 0,005, si l'on choisit l'une des deux valeurs les plus rapprochées de $c(\tau_0, \mu)$ qui figurent dans (4); si $0 \leqq \tau_0 \leqq 1/45$, ($V_0 \leqq c_0/3$), l'erreur sera moindre que 0,0015; enfin si $0 \leqq \tau_0 \leqq 1/80$, ce qui revient à $V_0 \leqq c_0/4$, on peut affirmer que l'erreur faite sera moindre que 0,0004. On a, par exemple, avec trois décimales exactes,

$$c\left(\frac{1}{80}, \frac{\pi}{2}\right) = 0,618.$$

2. On peut rattacher les résultats précédents à la théorie approchée de MM. S. A. Tchapliguine et B. Demtchenko. On sait [3] que les équations du mouvement gazeux prennent une forme particulièrement simple si l'on adopte comme loi de variation de la densité $\rho = \rho_0(1+2\beta\tau)^{-\frac{1}{2}}$, ce qui est légitime pour les mouvements lents. Dans ces conditions, on peut établir une correspondance entre le mouvement gazeux et un mouvement liquide, telle qu'aux points homologues le potentiel complexe soit le même ainsi que l'angle que fait le vecteur vitesse avec un axe fixe.

Nous avons montré que, si l'on choisit le mouvement associé de façon que,

---

[3] B. Demtchenko, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1218 et 1720.

sur les lignes libres, qui se correspondent, on ait la même vitesse V_0 pour le liquide que pour le gaz, la relation entre les coefficients de contraction des jets liquide et gazeux est

$$(5) \qquad c = \frac{1}{1 + \frac{\rho_\infty}{\rho_0}\left(\frac{1}{c^{(0)}} - 1\right)},$$

$c^{(0)}$ étant le coefficient de contraction dans le mouvement liquide associé et ρ_∞ la densité du gaz à l'infini en aval. Ce résultat est d'ailleurs valable pour un jet gazeux à parois quelconques. Suivant que dans cette formule on remplace le rapport ρ_∞/ρ_0 par la valeur que donne la loi caractéristique adoptée ou bien la loi adiabatique, on obtient, dans le cas particulier considéré plus haut, les deux expressions approchées par défaut du coefficient de contraction que nous venons de signaler. L'étude qui précède met ainsi en évidence, dans un cas simple, le degré d'approximation qu'on peut attendre de la méthode de MM. Tchapliguine et Demtchenko.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur les équations tensorielles de l'électron magnétique.* Note de M. **Jacques Yvon**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie de l'électron de Dirac s'applique à un électron soumis à un champ électromagnétique donné à l'avance. Dans cette théorie l'électron est défini en chaque point de l'univers par 16 paramètres tensoriels, mais ces paramètres ne figurent pas dans les équations différentielles qui régissent l'évolution de l'électron : dans ces équations les inconnues sont quatre fonctions d'onde imaginaires, qui se transforment de manière compliquée lors des changements d'axes de coordonnées. Les 16 paramètres s'en déduisent par des expressions algébriques qui font intervenir les produits des fonctions d'onde avec leurs imaginaires conjuguées. De la forme de ces expressions il résulte que les 16 paramètres sont liés entre eux par 9 relations algébriques.

Il paraît naturel de chercher à éliminer des équations de Dirac les fonctions d'onde, de manière à faire figurer dans les équations différentielles de l'électron des grandeurs tensorielles : ainsi obtient-on des équations différentielles qui sont en apparence plus difficiles à résoudre parce qu'elles ne sont plus linéaires, mais dont en revanche l'interprétation physique sera moins embarrassante. Il sera permis de rechercher comment se généralisent

ces équations lorsque le champ électromagnétique, au lieu d'être imposé, est modifié d'une manière appréciable par l'électron même qui y est plongé.

Une première étape du calcul consiste à expliciter les 9 relations qui existent entre les 16 paramètres. Les 16 paramètres sont :

2 invariants	Ω_1			Ω_2		
les composantes du vecteur courant d'univers	j_1	j_2	j_3	j_4		
les composantes du vecteur spin	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4		
les 6 composantes indépendantes du tenseur antisymétrique densité de moment magnétique et densité de moment électrique	μ_{23}	μ_{31}	μ_{12}	μ_{14}	μ_{24}	μ_{34}

Toutes les composantes données-ci-dessus sont supposées contrevariantes. Posons, pour abréger :

$$j_i = ec\,U_i, \qquad \sigma_i = \frac{hS_i}{4\pi}, \qquad \mu_{ij} = \frac{ch\,M_{ij}}{4\pi m_0 c};$$

précisons que e est la charge de l'électron en valeur absolue.

Utilisons le symbolisme des quaternions. Représentons deux quaternions par

$$(x, y, z, t) \quad \text{et} \quad (X, Y, Z, T),$$

le produit du premier quaternion par le deuxième est

$$\begin{aligned}(x, y, z, t)\,(X, Y, Z, T) \\ = (xX - yY - zZ - tT,\ xY + yX + zT - tZ,\ xZ - yT + zX + tY,\ xT + yZ - zY + tX).\end{aligned}$$

A l'aide des quaternions les 16 paramètres de l'électron s'expriment en fonction des fonctions d'onde ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 et de leurs imaginaires conjuguées respectives ψ'_1, ψ'_2, ψ'_3, ψ'_4 par les relations

$$\begin{aligned}
(U_4,\ iM_{14},\ -iM_{34},\ -iS_2) &= (-\psi'_4, \psi'_1, \psi'_2, \psi'_3)\,(1, 0, 0, 0)\,(\psi_4, \psi_1, \psi_2, \psi_3),\\
(iU_2,\ -M_{12},\ -M_{23},\ S_4) &= (-\psi'_4, \psi'_1, \psi'_2, \psi'_3)\,(0, 1, 0, 0)\,(\psi_4, \psi_1, \psi_2, \psi_3),\\
(i\Omega_2,\ -S_1,\ S_3,\ M_{24}) &= (-\psi'_4, \psi'_1, \psi'_2, \psi'_3)\,(0, 0, 1, 0)\,(\psi_4, \psi_1, \psi_2, \psi_3),\\
(-iM_{31},\ -U_3,\ -U_1,\ \Omega_1) &= (-\psi'_4, \psi'_1, \psi'_2, \psi'_3)\,(0, 0, 0, 1)\,(\psi_4, \psi_1, \psi_2, \psi_3).
\end{aligned}$$

Les propriétés particulières aux modules des quaternions conduisent ensuite à des relations où ne figurent pas les fonctions d'onde et qui peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
U_4^2 - U_1^2 - U_2^2 - U_3^2 &= \Omega_1^2 + \Omega_2^2,\\
S_4^2 - S_1^2 - S_2^2 - S_3^2 &= -\Omega_1^2 - \Omega_2^2,\\
U_4 S_4 - U_1 S_1 - U_2 S_2 - U_3 S_3 &= 0;
\end{aligned}$$

et

$$
\begin{aligned}
M_{23} &= -(\Omega_1^2+\Omega_2^2)^{-1}[\Omega_2(U_2S_3-U_3S_2)-\Omega_1(U_1S_4-U_4S_1)],\\
M_{31} &= -(\Omega_1^2+\Omega_2^2)^{-1}[\Omega_2(U_3S_1-U_1S_3)-\Omega_1(U_2S_4-U_4S_2)],\\
M_{12} &= -(\Omega_1^2+\Omega_2^2)^{-1}[\Omega_2(U_1S_2-U_2S_1)-\Omega_1(U_3S_4-U_4S_3)],\\
M_{14} &= -(\Omega_1^2+\Omega_2^2)^{-1}[\Omega_2(U_1S_4-U_4S_1)+\Omega_1(U_2S_3-U_3S_2)],\\
M_{24} &= -(\Omega_1^2+\Omega_2^2)^{-1}[\Omega_2(U_2S_4-U_4S_2)+\Omega_1(U_3S_1-U_1S_3)],\\
M_{34} &= -(\Omega_1^2+\Omega_2^2)^{-1}[\Omega_2(U_3S_4-U_4S_3)+\Omega_1(U_1S_2-U_2S_1)].
\end{aligned}
$$

Telles sont les neuf relations cherchées, dont cinq étaient déjà connues sous une forme partiellement différente.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Une méthode de mesure des densités de charges électrostatiques*. Note [1] de M. **Robert Pinoir**, transmise par M. Charles Camichel.

La production de charges électrostatiques par frottement ou décollement, qui joue un rôle important dans certaines industries (papier, films, etc.), est encore un phénomène mal connu. Pour l'étudier on a imaginé une méthode de mesure des densités de charge, simple, instantanée, continue, et qui permet l'enregistrement des charges portées par une bande qui se déroule d'une façon continue.

Principe de la méthode [2]. — Si un conducteur relié au sol est soumis à l'influence d'une charge $+Q$, il prend une charge $-Q'$, et une charge $+Q'$ s'écoule vers le sol. S'il est soumis à l'influence de la charge Q puis soustrait à elle n fois par seconde, la charge Q' parcourt le conducteur alternativement dans un sens et dans l'autre n fois par seconde. En redressant ce courant on obtient un courant moyen $i_m = 2nQ'$.

Dans un condensateur plan indéfini le champ est uniforme à l'intérieur et nul à l'extérieur et la densité de charge σ est uniforme et égale sur les deux armatures. Si l'on remplace une des armatures par un plan isolant portant une densité uniforme σ, la répartition du champ et des charges reste la même. Le champ reste encore uniforme en face d'une armature

---

(1) Séance du 13 décembre 1937.

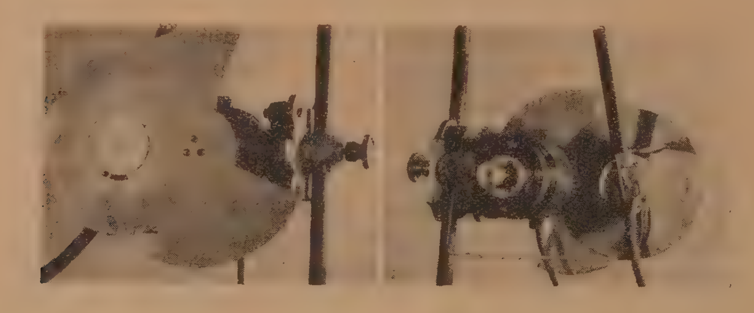
(2) Une description sommaire de cette méthode a paru dans *Sciences et Industries photographiques*, 8, juillet 1937, p. 222. MM. P. Dupin et L. Sacré ont indiqué, indépendamment de ces recherches, une méthode analogue (*Comptes rendus*, 205, 1937, p. 542).

conductrice de surface limitée S, si elle est entourée d'un anneau de garde. La densité sur cette armature est donc encore égale à σ et la charge totale à $S\sigma$. Le courant moyen redressé est alors $i_m = 2nS\sigma$ (1).

Pour supprimer l'influence entre le plan chargé et l'armature, il suffit d'amener entre eux un plan conducteur relié au sol théoriquement infini et pratiquement suffisamment grand.

Le courant peut être mesuré soit avec un galvanomètre, soit avec une lampe électronique. Le redresseur peut être à contact rectifiant (déviation indépendante du signe de la charge) ou à contact tournant (sens de la déviation indiquant le signe de la charge). La lampe peut encore être montée en détectrice (déviation indépendante du signe et non linéaire).

Réalisation pratique. — L'appareil comprend une armature de mesure circulaire de 50^{mm} de diamètre entourée d'un anneau de garde relié au sol, et un moteur électrique portant sur son arbre un obturateur tournant à deux pales et un contacteur tournant (rupteur de magnéto).



Propriétés du dispositif et étalonnage. — Une charge électrique ne s'écoule pas instantanément à travers une résistance R. Elle est réduite au millième de sa valeur initiale au bout du temps t. Lorsque la fréquence d'obturation f est inférieure à la fréquence critique $f_c = 1/2t$, l'écoulement est total et le courant moyen est indépendant de la résistance R et proportionnel à f; la formule (1) est valable.

Lorsque f est plus grand que f_c, le courant moyen diminue quand R croît et augmente moins vite que f; la formule (1) ne s'applique plus. La fréquence critique dépend de la résistance d'après une relation de la forme $f_c R =$ const. Pour l'appareil réalisé on a trouvé $R = 1000000^{\omega}$ pour $f = 70$ obt/sec.

Le galvanomètre utilisé a une sensibilité de $0,5 10^{-10}$ amp/mm à 1 m, et une résistance de 3000^{ω}; pour $f = 100$, inférieur à f_c, la formule $i_m = 2f\sigma S$ donne une sensibilité de $2,5.10^{-13}$ coulomb par millimètre à 1^m. (Un bon électromètre à quadrant donne 1.10^{-13}). Avec une armature de 50^{mm} de diamètre, la densité de charge correspondante est $0,127.10^{-13}$ coulomb/cm².

Dans le cas du montage à l'aide d'une lampe électronique ($R = 4$ mégohms, $f > f_c$), on

étalonne par comparaison avec le galvanomètre. Pour $f = 70$ obt/sec, on trouve $1,45.10^{-11}$ coulomb pour une variation de 10^{-5} amp. du courant anodique.

Avantage de la méthode sur les méthodes Électrométriques ordinaires. — La substitution d'une mesure de courant à une mesure de charges offre les avantages suivants : 1° augmentation de la puissance disponible pour la mesure; 2° suppression des difficultés d'isolement, la résistance de fuite devant simplement être grande par rapport à la résistance de mesure; 3° suppression des difficultés de blindages, l'apport accidentel d'une charge n'entraînant qu'une erreur instantanée et faible.

La mesure continue des charges par influence à l'aide des méthodes électrométriques habituelles exigerait au contraire un isolement et un blindage parfaits impossibles à réaliser (en particulier, influence des ions entraînés par le champ), car tout gain et toute perte accidentels de charges introduisent une erreur permanente.

La méthode indiquée par Rosa Gunn ([3]) et basée également sur la substitution d'une mesure de courant à une mesure de charges, à l'aide d'un condensateur périodiquement variable, offre les mêmes inconvénients puisqu'elle comporte aussi un conducteur totalement isolé.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les confrontations des métaux au platine dans les solutions de leurs propres sels.* Note ([1]) de Mlle **Suzanne Veil**, présentée par M. Georges Urbain.

Le système métal-solution a fait l'objet de recherches théoriques ([2]) qui ont suggéré une investigation indirecte des circonstances électriques interfaciales ([3]). Il était intéressant, d'autre part, de déterminer une grandeur susceptible de mesure immédiate et qui fasse intervenir ce système de manière relativement simple. A cette fin, les confrontations des métaux au platine dans les solutions de leurs propres sels ont été contrôlées à l'électromètre.

La confrontation du cuivre au platine dans les solutions cuivriques a fait l'objet du présent travail : la variation de la force électromotrice de la pile

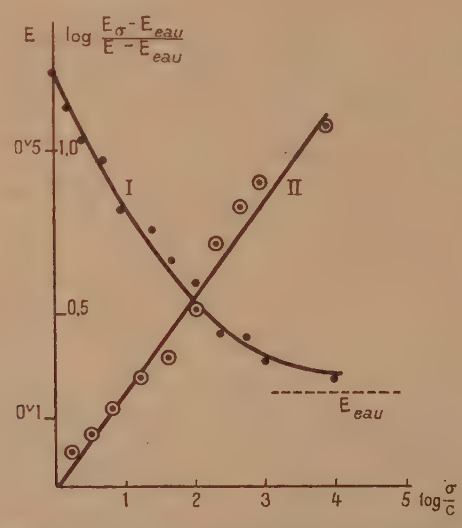
([3]) *Physical Review*, **40**, 1932, p. 307.

([1]) Séance du 3 décembre 1937.

([2]) Lange et Miscenko, *Zeits. f. physik. Chem.*, **149** A, 1930, p. 1.

([3]) Andauer et Lange, *ibid.*, **166** A, 1933, p. 219.

ainsi constituée a été suivie en fonction de la concentration du bain dans le cas du chlorure. Les résultats de l'expérience sont illustrés par le diagramme. Pour chacune des courbes (I) et (II), les quotients de la solubilité du sel par les concentrations, proportionnels aux dilutions respectives, sont portés en abscisses.



Influence de la concentration de Cl^2Cu sur la f. e. m. de la chaîne. Cu — Cl^2Cu — Pt.

La courbe I représente l'abaissement de la force électromotrice E de la chaîne Cu — Cl^2Cu — Pt par dilution croissante de la solution cuivrique. Partant, à la saturation, d'une valeur E_σ de l'ordre de 0,60 volt, elle tend. aux grandes dilutions, vers une valeur E_{eau} de l'ordre de 0,15 volt, qui caractérise le cas de l'eau pure.

La nature de la courbe I est discernable par la considération de la différence $E - E_{eau}$, laquelle est une propriété du système solution-eau. On constate que la variation, en fonction de la concentration, de la différence $E - E_{eau}$ est de la même forme, aux constantes numériques près, que celle du potentiel électrométrique de la solution, précédemment défini [4], et qui est une autre propriété du système solution-eau. La courbe II, tracée à une échelle logarithmique, est en effet approximativement rectiligne, ce qui conduit, pour la force électromotrice de la chaîne Cu — Cl^2Cu — Pt,

(4) S. Veil, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 1501.

à une expression telle que

$$E = E_{eau} + [E_\sigma - E_{eau}]\left(\frac{c}{\sigma}\right)^\lambda.$$

σ désigne la solubilité du chlorure cuivrique, c sa concentration et λ un exposant fractionnaire, de l'ordre de 1/4.

L'opposition du cuivre au platine, dans des solutions cuivriques autres que la solution du chlorure, ne fournit au maximum que des forces électromotrices notablement moindres, à savoir, à la saturation, l'ordre de 0,30 volt pour le nitrate et l'ordre de 0,25 volt pour le sulfate. Des sels organiques, tels que le formiate et l'acétate, ne se distinguent guère de l'eau pure, la valeur de saturation E_σ qui leur correspond demeurant, en d'autres termes, de l'ordre de E_{eau}. La discrimination des divers sels cuivriques, non moins nette que celle relevée à propos du potentiel électrométrique, laisse présumer qu'à leur tour les caractères électriques du système cuivre-sel cuivrique lui-même manifesteraient également une telle spécificité.

Il est à noter que la présente étude ne met en cause aucune hypothèse touchant la distribution interfaciale de l'électricité, non plus même que les hypothèses classiques de la dissociation ionique.

MAGNÉTISME. — *Perméabilité magnétique à haute fréquence des couches minces de fer déposées électrolytiquement.* Note de MM. **Stéfan Procopiu** et **Gérard d'Albon**, présentée par M. Aimé Cotton.

La perméabilité magnétique du fer pour les ondes de l'ordre du mètre se mesure par le changement de longueur d'onde des oscillations qui se propagent sur un système Lecher de deux fils de fer parallèles; cette perméabilité diminue et tend vers l'unité pour les fréquences très élevées. La diminution de la perméabilité est attribuée à ce qu'il faut un temps fini pour l'orientation des particules élémentaires aimantées, ou bien au fait que la couche superficielle dans laquelle s'établit le courant pour les hautes fréquences possède d'autres propriétés magnétiques que l'intérieur de la masse de fer. Les expériences sur la propagation des ondes de différentes longueurs sur des fils de fer massif ne permettent pas de choisir entre ces deux explications (1).

(1) Voir les expériences de R. Sänger pour des ondes entre 10 et 100^{cm} (*Helvetica Physica Acta*, **7**, V, 1937, p. 479).

Des expériences sur les couches minces de fer déposées électrolytiquement ont conduit l'un de nous à admettre l'existence d'une couche superficielle de l'ordre de $20^{m\mu}$ possédant un champ coercitif bien plus grand que le métal massif, et à prévoir une perméabilité très faible pour cette couche superficielle ([2]). Le but de ce travail est d'étudier la propagation des ondes sur des fils de cuivre sur lesquels on a déposé des couches minces de fer, et d'étudier *pour une fréquence constante* comment varie la perméabilité avec l'épaisseur e de la couche de fer. Les expériences nous ont donné la valeur de l'épaisseur de cette couche de perméabilité égale à l'unité.

Méthode employée. — On produit des ondes de longueur d'onde $\lambda = 210^{cm}$ avec un oscillateur à lampes Gutton et Touly, et on les envoie sur un système de Lecher de 2 fils parallèles (fils en cuivre, de diamètre $d = 0^{cm},18$, écartés de $D = 2^{cm},2$). Les extrémités des fils du côté de l'oscillateur sont reliées à un couple thermoélectrique fer-constantan (diam. des fils $0^{mm},03$). Sur les fils se promène un pont, son déplacement permet de déduire des lectures des déviations d'un galvanomètre relié au couple, une courbe de résonance. De cette courbe on déduit l'absorption des ondes et aussi la longueur d'onde. Sur une portion du système Lecher, celui-ci restant en place, on dépose électrolytiquement une couche de fer d'environ 2 mètres d'étendue et d'épaisseur e connue. On lave à l'eau le dépôt en maintenant toujours les fils sous la tension d'électrolyse, afin que le fer ne se redissolve. On mesure de nouveau la longueur d'onde λ' sur cette portion recouverte de fer, longueur d'onde qui est plus petite que λ mesurée sur la portion où le cuivre est resté à nu. La différence $\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$ permettra de calculer la perméabilité μ par les formules que Laville([3]) a déduites de la théorie de Mie. En augmentant l'épaisseur des couches de fer, $\Delta\lambda$ augmente aussi jusqu'à atteindre une valeur constante, celle qui correspond à des fils de fer massifs, à moins que la résistance électrique des couches plus épaisses ne change pas beaucoup. Les ondes s'établissent à la surface des conducteurs par un *effet de peau* et les couches de fer ne donnent une valeur constante pour $\Delta\lambda$ que si leur épaisseur est grande par rapport à la profondeur z de la couche où pénètrent les ondes. On a $z = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\mu\sigma f}}$, où σ est la conductibilité de la couche de fer et f la fréquence des ondes.

Dans le cas de nos expériences, $\sigma = 1/(4,2).10^{-4}$ u. é. m. et, si l'on admet

---

([1]) St. Procopiu, *J. de Phys.*, 7e série, 5, 1934, p. 206.

([2]) *Ann. de Physique*, 10e série, 2, 1934, p. 331.

$\mu = 100$ pour la fréquence $f = 1{,}43.10^8$ cycles/sec, on obtient pour la profondeur z la valeur $2^{\mu},6$. Des couches de fer plus épaisses que z réalisent un conducteur de fer massif. Pour des couches plus minces, l'onde pénètre aussi dans le conducteur de cuivre, la perméabilité constatée sera toujours plus petite que la valeur réelle μ, et tendra vers l'unité, lorsque la couche de fer tend vers zéro. Et la fonction $(\Delta\lambda, e)$ sera représentée par une courbe d'allure parabolique. Mais, si la perméabilité réelle μ diminue avec e, l'épaisseur, la variation de $\Delta\lambda$ avec e est représentée par une ligne droite, qui coupe l'axe des épaisseurs e en un point qui correspond à la couche de fer de perméabilité 1. Ce point sera déterminé par nos expériences.

Résultats expérimentaux. — Des couches de fer d'épaisseur plus grande que 4^{μ} diminuent la longueur d'onde d'une valeur constante $\Delta\lambda = 4^{cm}$. La résistance électrique de ces couches minces de fer, mesurée par nous, étant $\rho = 42.000$ u. é. m. (4 fois environ plus grande que celle du fer ordinaire); on calcule, avec les formules de Laville, la valeur $\mu = 68{,}5$.

La variation $\Delta\lambda$ avec l'épaisseur e est donnée par le tableau suivant :

e (en mμ)......	4600.	3680.	3220.	1840.	1610.	1265.	1058.
$\Delta\lambda$ (en mm).....	40	39	38,4	28	25,6	20	16
e (en mμ).....	920.	690.	478.	368.	276.	184.	92.	46.
$\Delta\lambda$ (en mm)...	14	10	7	5,4	4	2,5	1	0,2

L'examen de ce tableau conduit aux constatations suivantes : 1° A partir de l'épaisseur $1000^{m\mu}$, les valeurs de $\Delta\lambda$ diminuent proportionnellement à e, ce qui paraît indiquer que la perméabilité réelle du fer diminue avec l'épaisseur de la couche de fer. 2° Pour une valeur de e d'environ $35^{m\mu}$, la valeur de $\Delta\lambda$ devient nulle, c'est-à-dire que *la perméabilité magnétique des couches de fer épaisses de* $35^{m\mu}$ *a la valeur* 1. Ces résultats seront contrôlés en faisant des mesures par une méthode magnétique statique sur un ensemble de couches minces de fer empilées les unes sur les autres.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Caractéristique de l'émission thermoélectronique du molybdène thorié.* Note de M. **Pierre Grauwin**, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons étudié des filaments de molybdène, de diamètre $0^{mm},25$ et $0^{mm},30$, contenant, d'après nos analyses, $2{,}6 \pm 0{,}2$ pour 100 de thorine, utilisés comme cathode dans des tubes comportant d'autre part trois anodes

cylindriques de nickel, l'anode centrale étant percée d'un petit trou de visée pour la mesure de la température de la cathode, les deux autres servant d'anode de garde.

Nous avons réalisé, au moyen d'une pompe à diffusion de vapeur d'huile, un vide aussi bon que possible, la pression résiduelle étant de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. L'extraction des gaz, le dégazage des électrodes et le vieillissement des filaments duraient au moins trois cents heures. Un getter, lui-même soigneusement dégazé, était volatisé après scellement du tube.

Il est certain que nous obtenions ainsi un vide excellent, les propriétés du tube restant semblables à elles-mêmes pendant plusieurs mois, et l'émission du filament ne subissant aucune variation par immersion d'un tube latéral dans l'air liquide ou par chauffage modéré des parois dans la flamme d'un chalumeau.

La température de brillance du filament était mesurée à l'aide d'un pyromètre optique de Ribaud. La température absolue correspondante s'en déduisait d'après les tables de Worthing [1]. Toutes corrections faites, elle était au voisinage de 1500° K., évaluée à moins de 6° près.

L'activité de la cathode était caractérisée par le courant de saturation à une température égale à 1460° K.

Un premier caractère des cathodes étudiées est leur appauvrissement rapide lorsqu'on leur fait subir plusieurs activations et désactivations successives. Cela se traduit d'abord, pour une suite de traitements de ce genre, par une vitesse d'activation de plus en plus faible, à une même température, la couche monoatomique de thorium à la surface du molybdène devenant chaque fois complète. Après plusieurs cycles d'activation et de désactivation successifs, on ne peut plus atteindre l'émission maximum, correspondant à cet état de la surface.

Le domaine d'activation s'étend de 1500° K. à environ 1800° K. La vitesse d'activation est maximum vers 1750° K., ceci quel que soit l'âge du filament. Au-dessus de 1750° K., il y a toujours désactivation.

Le tracé des courbes de Schottky, donnant à une température déterminée T l'intensité du courant électronique i en fonction de $\sqrt{V}$, V étant le potentiel d'anode, permet par extrapolation à V nul de connaître celle du courant de saturation i_0 de la cathode à la température T, pour un chemin nul.

---

(1) WORTHING, *Phys. Review*, 28, 1926, p. 195.

On peut alors, pour des températures toutes inférieures à 1500° K., dessiner les courbes de Richardson, représentant, en fonction de 1/T, l'expression $\log i_0 - 2 \log T$.

On en déduit les constantes A et Φ de la formule de Richardson

$$i_0 \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{cm^2\text{-}deg^2}} = \mathrm{A\,T^2} \exp\left(-\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}}\right) = \mathrm{A\,T^2} \exp\left(-\frac{\Phi}{k\mathrm{T}}\right),$$

où k est la constante de Boltzmann.

Pour une couche monoatomique superficielle complète de thorium, nous trouvons

$$\mathrm{A} = 1{,}0 \pm 0{,}25 \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{cm^2\text{-}deg^2}} \quad \text{et} \quad \Phi = 2{,}61 \pm 0{,}01 \text{ électron-volt},$$

Pour des couches monoatomiques incomplètes, nous obtenons les résultats du tableau suivant, ΔΦ et ΔA désignant respectivement les erreurs absolues sur Φ et A (unités comme ci-dessus), θ désignant le taux de recouvrement, calculé en le supposant fonction linéaire de la fonction de travail.

θ.	Φ.	ΔΦ.	A.	ΔA.
1,02.....	2,63	0,01	1,03	0,24
1,00.....	2,61	0,01	1,00	0,24
0,95.....	2,67	0,01	1,45	0,29
0,90.....	2,75	0,01	2,38	0,32
0,88.....	2,79	0,01	2,02	0,38
0,84.....	2,85	0,01	2,25	0,36
0,79.....	2,93	0,02	1,56	0,42
0,73.....	3,01	0,02	1,37	0,56
0,67.....	3,10	0,02	1,44	0,58
0,64.....	3,15	0,01	1,40	0,40
0,51.....	3,35	0,02	3	1,05
0,26.....	3,76	0,01	20	9
0,02.....	4,12	0,02	37	15

Ces résultats sont d'accord avec les données antérieurement connues concernant :

1° le molybdène pur [Du Bridge et Roehr (²)]

$$\mathrm{A} = 55\ \mathrm{A/cm^2\text{-}deg^2}, \qquad \Phi = 4{,}15 \text{ électron-volt};$$

2° le molybdène thorié [Reynolds et Dushman (³) (travail incomplètement publié)]

$$\mathrm{A} = 1{,}5\ \mathrm{A/cm^2\text{-}deg^2}, \qquad \Phi = 2{,}58 \text{ électron-volt}.$$

(²) *Physical Review*, **42**, 1932, p. 52.

(³) *Review of modern Physics*, **2**, 1930, p. 311.

OPTIQUE. — *Étude de la lumière polarisée circulairement réfléchie par certains coléoptères.* Note de M. **Jean-Paul Mathieu** et M[lle] **N. Faraggi**, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait que les téguments de nombreux scarabées, éclairés par de la lumière blanche naturelle, réfléchissent régulièrement une forte proportion de lumière colorée. Michelson, Mallock, Gaubert [1] ont remarqué, de plus, que la lumière réfléchie par certaines espèces est polarisée circulairement. Au cours de recherches sur le mécanisme de la production des couleurs brillantes par les coléoptères sans écailles, nous avons rencontré la polarisation circulaire chez plusieurs genres : Anomala (*A. Motschilskyi*, *A. albopilosa*, *A. viridis*), Cetonia (*C. aurata*, *C. mutabilis*), *Potosia speciosissima*, *Pelidnota sumptuosa*, *Calcothea affinis*. Nous avons soumis le phénomène à une étude quantitative.

A. Nous avons mesuré, au moyen d'un compensateur de Babinet, la différence de phase Δ qui existe, après réflexion, entre les composantes principales d'une vibration rectiligne incidente. Δ dépend de l'incidence i et de la longueur d'onde λ, comme le montrent, par exemple, les figures 1 *a* (*Potosia speciosissima*) et 1 *b* (*Calcothea affinis*). La forme de ces courbes peut essentiellement s'interpréter comme le résultat de la superposition de deux phénomènes : 1° pour les grandes incidences, Δ doit passer de π à 0 par une courbe dont la pente est d'autant plus rapide que la réflexion se rapproche de la réflexion vitreuse théorique; le phénomène s'observe chez les insectes qui réfléchissent de la lumière naturelle sous l'incidence normale; 2° déjà sous l'incidence normale, certaines radiations réfléchies sont polarisées circulairement. A mesure que l'incidence croît, Δ prend successivement la valeur $\pi/2$ pour des radiations dont la longueur d'onde est de plus en plus courte, puis s'écarte de cette valeur.

B. L'étude de l'état de polarisation de la lumière réfléchie a pu être complétée par celle de la lumière transmise, dans le cas de *Potosia speciosissima* Scop. Traités par l'acide nitrique, les téguments s'amincissent, sans perdre leurs couleurs brillantes par réflexion. Par transmission, ils paraissent colorés en brun, mais ils sont devenus assez trans-

(1) A. Michelson, *Philosophical Magazine*, **21**, 1911, p. 554; A. Mallock, *Proc. of the royal Society*, A, 85, 1911, p. 598; P. Gaubert, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1148.

parents pour qu'on puisse étudier la lumière transmise au moyen d'un analyseur à pénombres. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire. La figure 2 montre la dispersion de la rotation α et de l'ellipticité δ. Les courbes en traits pleins se rapportent à la traversée normale de l'échantillon par le faisceau lumineux; les courbes discontinues, à la traversée sous l'incidence de 30°. La figure 2 contient également les courbes $\Delta = f(\lambda)$, calculées à partir des courbes de la figure 1 a.

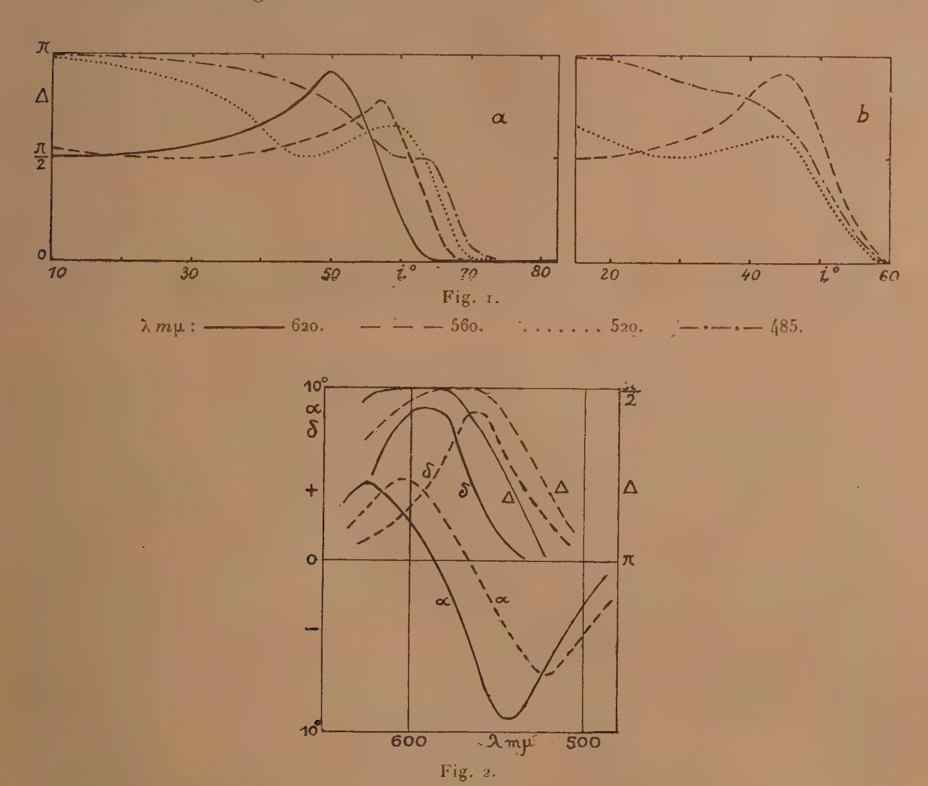


Fig. 1.

λ mμ : ——— 620. — — — 560. . . . . 520. —·—·— 485.

Fig. 2.

On voit qu'il existe entre α et δ les relations ordinaires qui caractérisent l'effet Cotton : δ passe par un maximum pour la longueur d'onde d'inversion de α. C'est dans la même région du spectre que Δ atteint la valeur $\pi/2$. Le sens de parcours des ellipses d'ellipticité δ est celui des aiguilles d'une montre : celle de leurs composantes circulaires qui possède la plus grande amplitude est donc dextrorsum, pour l'observateur qui reçoit le faisceau

transmis ([2]). Or l'expérience montre que la vibration circulaire réfléchie paraît sinistrorsum à l'observateur qui reçoit le faisceau réfléchi. Comme M. Gaubert a montré que le sens des circulaires s'inverse, dans l'espace, par réflexion sur les insectes, on voit que le dichroïsme circulaire est dû ici à ce que la lumière émergente est privée en partie d'une de ses composantes circulaires, non par *absorption* sélective, mais par *réflexion* sélective. Les phénomènes observés rappellent donc beaucoup, bien qu'ils soient moins accentués, ceux que l'on observe chez les lames cholestériques stratifiées. Il est probable que le pouvoir rotatoire que nous avons observé est dû à une structure des téguments qui possède la dissymétrie convenable; car le déplacement dans le spectre de la courbe $\alpha = f(\lambda)$, quand l'incidence varie, ne doit pas s'observer pour un milieu contenant une répartition désordonnée de molécules actives.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur l'intensité des principales raies électroniques de conversion du dépôt actif du thoron et sur l'efficacité photographique des électrons.* Note ([1]) de M. **Roger Arnoult**, présentée par M. Paul Langevin.

L'étude photographique des désintégrations β requiert la connaissance de la variation du noircissement en fonction de l'énergie des électrons incidents. Il est commode d'étudier cette activité photographique en utilisant les raies de conversion des rayons γ dans les niveaux électroniques de l'atome formé. On les étudie d'abord photographiquement, puis on compare directement leur intensité à l'aide de compteurs Geiger-Muller.

L'appareil à focalisation employé ([2]), placé dans le champ produit par des cadres de Helmholtz, est contenu dans une chambre cylindrique en maxium (alliage Mg Al) de 40^{cm} de longueur et 26^{cm} de diamètre. La plaque photographique et les compteurs se trouvant ainsi à plus de 12^{cm} des parois peuvent être facilement protégés contre les rayonnements parasites de diffusion.

Le champ maximum obtenu étant de 200 oersteds, on ne peut étudier que les raies d'énergie inférieure à 300 ekv. Les sources employées étaient constituées par des feuilles d'or (épaisseur $5/100^e$ de millimètre) activées

([2]) A. Cotton, *Annales de Chimie et de Physique*, 8, 1896, p. 347.

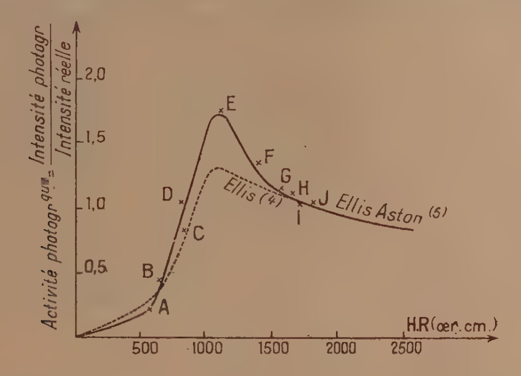
([1]) Séance du 6 décembre 1937.

([2]) R. Arnoult, *J. Phys.*, 5, 1934, p. 67.

seulement sur la tranche. En comparant leur rayonnement γ à celui d'un étalon de Ra, on pouvait en déduire le nombre d'atomes désintégrés ([3]).

Les clichés obtenus (sur plaques Ilford pour rayons X) étaient microphotométrés, et les intensités relatives des raies (ordonnées des pointes au-dessus du fond continu) corrigées pour tenir compte des positions différentes sur la plaque et de la courbe de noircissement de celle-ci ([4]).

On dénombrait ensuite les électrons à l'aide de deux compteurs fonctionnant en coïncidences.



Ces compteurs étaient protégés du rayonnement γ de la source par 22^{cm} de plomb. Ils étaient réunis par un cylindre en laiton, tenant le vide, ce qui permettait de n'avoir que deux fenêtres en tout : la première, fermée par une feuille très mince ($\simeq 10^{-4}$ cm) d'acétate de cellulose, l'autre, à l'entrée du second compteur, fermée par une feuille d'aluminium de 5.10^{-4} cm. Ils étaient vidés en même temps que la chambre et un dispositif permettait de les isoler quand la pression convenable (8^{cm}) était atteinte. Les impulsions, transmises à un amplificateur à trois étages, étaient comptées, après sélection, par un thyratron actionnant un relais mécanique. Une série de diaphragmes, disposés sur le parcours des électrons, empêchait tout rayonnement diffusé d'atteindre les compteurs. On s'en assurait par des mesures d'absorption dans la cellophane et l'aluminium. L'angle solide utilisé pour les rayons quittant la source était de $4\pi.137.10^{-7}$.

La diffusion dans la feuille d'entrée devenait importante pour des rayons d'énergie inférieure à 100 ekv et, dans les conditions indiquées, il était

([3]) Ricoux, *J. Phys.*, **7**, 1937, p. 388.

([4]) R. Arnoult, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1603.

([5]) Ellis-Aston, *Proc. Roy. Soc.*, **119**, 1928, p. 645.

impossible de compter en coïncidences au-dessous de 70 ekv ([6]). Les raies A, B, C, D ont donc été étudiées en utilisant le premier compteur seul, compte tenu de l'absorption dans la feuille d'entrée, qui devient notable au-dessous de 30 ekv.

La forme des raies n'étant pas cherchée, mais seulement le nombre d'électrons contenus dans chacune d'elles, les variations données au champ étaient calculées pour que l'énergie maximum des particules comptées dans une mesure coïncide avec l'énergie minimum de celles comptées dans la mesure suivante. Ceci n'étant pas rigoureusement réalisable, on achevait le dénombrement par une interpolation graphique (cette correction étant, d'ailleurs, toujours très faible). On tenait compte des électrons réfléchis sur le support de la source en employant les nombres donnés par Schonland ([7]).

Dans le tableau suivant N représente le nombre d'électrons de la raie étudiée, émis, par seconde, dans 4π stéradians, par une source de 1 mg-Ra-équivalent, et n le nombre d'électrons par désintégration.

		Intensité			
Raie.	Transition.	photo-graphique.	aux compteurs.	N.	n.
A......	$C \to C''$	6,00	40,11	3233.10^3	0,2280
B......	$C \to C''$	4,10	13,32	1077 »	0,0761
C......	$B \to C$	1,20	1,95	158 »	0,0043
D......	$B \to C$	1,00	1,27	102 »	0,0028
E......	$B \to C$	1,30	0,97	78 »	0,0021
F......	$B \to C$	100	100	8089 »	0,222
G......	$C'' \to D$	3,00	3,43	277 »	0,0195
H......	$B \to C$	2,90	3,43	277 »	0,0076
I......	$B \to C$	11,00	13,74	1110 »	0,0304
J......	$B \to C$	2,40	2,97	239 »	0,0065

On en déduit la courbe d'activité photographique. [Pour faciliter la comparaison avec celle employée par Ellis ([8]), on a pris égale à l'unité l'activité des électrons de H R = 2000.]

([6]) Une étude détaillée de ces mesures de diffusion et d'absorption sera développée dans un article en cours de publication.

([7]) *Proc. Roy. Soc.*, 108, 1925, p. 187.

([8]) *Proc. Roy. Soc.*, 138, 1932, p. 330.

PHYSIQUE. — *Sur l'indépendance des désintégrations des atomes de polonium.* Note [1] de MM. **Jean Thibaud** et **Martin Ferber**, présentée par M. Maurice de Broglie.

L'un de nous a exposé [2] les raisons qui incitent à reprendre l'étude de la distribution des intervalles d'émissions radioactives : *a*, en améliorant le matériel expérimental (chambre d'ionisation à amplification linéaire); *b*, en étendant l'analyse de la distribution à des angles solides voisins de 4π; *c*, en comparant des sources étendues et des grains radioactifs; *d*, en confrontant les résultats avec la théorie statistique au moyen de critères multiples qui ont été énumérés dans le travail précédent.

La présente Note a pour objet l'application à nos observations d'un procédé dont le principe a été récemment exposé [3]. Pour cette étude, deux enregistrements avec les particules α du polonium ont été faits. *Cas a*, le faisceau de particules α n'est admis dans le compteur que sous un angle solide très faible, et la source préparée, très active, comprend un grand nombre de grains. L'enregistrement s'étendait à 7420 intervalles : l'intervalle moyen $1:\beta$ est $26^{mm},34$. *Cas b*, les conditions expérimentales sont opposées : on recueille presque la totalité des particules α émises par la source dans la sphère entière. De plus, pour mieux juger du degré d'indépendance des émissions, on isole dans une préparation un seul groupement d'atomes de polonium (10^5 atomes), et ce grain est fixé dans l'intérieur même d'une chambre d'ionisation sphérique, les précautions étant prises pour qu'un effet de recul radioactif n'intervienne pas. La cadence des émissions est alors lente et limite l'enregistrement à 2160 intervalles : intervalle moyen $1:\beta = 11^{mm},78$.

Dans ces deux séries, la suite des intervalles mesurés est divisée en k groupes de $N = 10$ intervalles. Les intervalles de chacun des groupes sont classés d'après leurs grandeurs décroissantes y_j. Ce classement impose une corrélation que l'on caractérise, dans le cas de cette distribution présumée exponentielle, en calculant les moyennes m, les moments μ, et le coefficient de corrélation $r1/1$. Voici les résultats concernant ce coefficient, en désignant par $r1/1$ sa valeur théorique, $r'1/1$ la valeur observée et

(1) Séance du 13 décembre 1937.

(2) J. Thibaud, *Bull. Soc. fr. Phys.*, 8, n° 406, 1937, p. 94 S.

(3) M. Ferber, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 381.

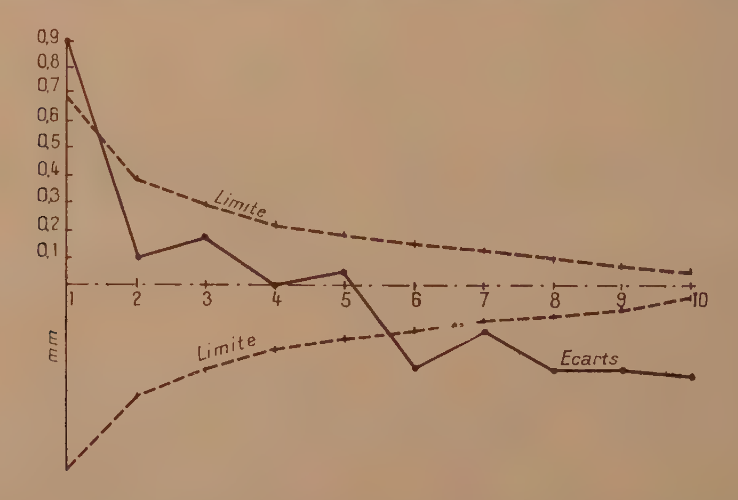
par $E(r'1/1)$ l'espérance mathématique de la valeur observée pour le nombre fini de nos observations :

(*a*) $r1/1 = -0{,}783350$, $E(r'1/1) = -0{,}783350 \pm 0{,}000001$, $r'1/1 = -0{,}781512$;
(*b*) $r1/1 = 0{,}783350$, $E(r'1/1) = -0{,}783350 \pm 0{,}000017$, $r'1/1 = -0{,}790690$.

On a déterminé de même les moments μ, afin de calculer les limites entre lesquelles les valeurs doivent se tenir :

	Cas *a*.		Cas *b*.	
	Obs.	Théor.	Obs.	Théor.
$\mu\,2/0$...	696,4740	693,7956 ± 22,7811	144,8090	138,7684 ± 5,6920
$\mu\,1/1$...	— 59,240	— 59,265 ± 0,953	— 27,3295	— 26,5050 ± 0,5453

Ces résultats, et d'autres encore nous ont montré que : 1° dans le cas *a* (angle d'émission faible), l'accord entre la théorie et l'observation est excellent ; 2° dans le cas *b* les valeurs observées dépassent les limites permises : nous pouvons alors connaître le sens de ces écarts en calculant les moyennes $m_1^{2,1}$ pour les différents modes de groupage N. Le graphique



reproduit, à titre d'exemple, les écarts obtenus entre les moyennes théoriques et observées, ainsi que les limites permises. On constate que les grandes valeurs observées sont trop grandes et les petites trop faibles, tandis que les valeurs moyennes sont exactes. De plus, si l'on calcule les écarts quadratiques moyens $\sigma_0^{2(r)}$, ces écarts dépassent les limites pour les valeurs moyennes (ce qui montre que l'exactitude des valeurs moyennes

précédente n'était due qu'à une compensation), tandis qu'ils s'y tiennent pour les grandes et les petites valeurs. Il reste à déterminer si ces déviations systématiques sont dues à des chaînes trop longues d'intervalles successivement courts (ou longs), ou plutôt à des successions trop fréquentes de paires d'intervalles courts-longs.

Ainsi une divergence n'apparaît que dans l'étude de l'émission totale d'un grain radioactif, sous l'aspect d'intervalles longs trop longs, et d'intervalles courts trop petits.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des propriétés des ions métalliques dans l'alcool.* Note de M. **Pierre Brun**, transmise par M. G. Urbain.

Nous avons signalé [1] les phénomènes électriques qui accompagnent la formation des alcoolats métalliques que l'on prépare par action directe des métaux sur les alcools, et nous avons montré que ce phénomène est identique à la dissolution d'un métal dans un acide.

Nous nous sommes proposé ensuite de déterminer les potentiels de décomposition des solutions alcooliques ainsi obtenues et les mobilités des ions métalliques qu'elles renferment. Pour déterminer les tensions de décompositions, nous avons adopté la méthode classique qui consiste à augmenter progressivement le potentiel aux bornes d'une cellule à électrolyse en notant les intensités des courants correspondants qui la traversent. Notre cellule, en verre pyrex, était enfermée dans un thermostat réglé à 30°. Elle était munie de deux électrodes de platine de 1^{cm^2}, distantes de 12^{mm}. La résistance intérieure de cet appareil étant de l'ordre de $10^5\omega$, nous ne pouvions employer un voltmètre ordinaire (résistance $10^3\omega$), et nous avons utilisé l'électromètre à quadrant, en le graduant par comparaisons avec une pile Standard Eppley. Entre 0,5 et 4 volts, les intensités des courants observés variant seulement entre 2 et 50×10^{-5} ampère, il en résulte que l'augmentation de l'inclinaison, au voisinage du point de décomposition, des courbes des variations de la fonction $I = f(V)$, que l'on peut tracer, n'est jamais aussi accentuée que dans le cas des solutions aqueuses, et la précision des mesures ne peut être aussi grande.

Pour des solutions dont les concentrations varient entre 0,004 et 0,15

---

(1) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 315.

molécule d'éthylate par litre d'alcool, nous pouvons donner comme valeurs du potentiel de décomposition, 1,6 volts dans le cas du sodium et 1,5 volts dans le cas du potassium, nombres un peu plus faibles que ceux que donne Le Blanc ([2]), pour les tensions de décomposition des hydrates correspondants, en solution aqueuse (1,7 volt).

Les mobilités des ions de sodium et de potassium dans l'alcool ont été calculées indirectement par E. Thomas et E. Marum ([3]), à partir des conductivités de divers sels. Les nombres qu'ils donnent sont sensiblement inférieurs à ceux que l'on admet pour les mobilités des mêmes ions dans l'eau, aux mêmes températures et concentrations. Nous avons voulu mesurer directement les mobilités de ces ions seuls dans l'alcool, à partir de solutions d'éthylates dont les concentrations variaient entre 0,004 et 0,15 molécule par litre. Nous avons effectué l'électrolyse à 25°, dans un tube en U. Les quantités d'électricité étaient mesurées au moyen d'un voltamètre à iode. En fin d'opération un dosage permettait de connaître la quantité de métal dans chaque compartiment.

Nous avons trouvé pour la mobilité de l'ion sodium des valeurs moyennes comprises entre $U_{Na} = 0,34_9$ et $U_{Na} = 0,35_8$, et pour le potassium, des valeurs comprises entre $U_K = 0,43_9$ et $U_K = 0,44_3$, alors que, dans l'eau pour les chlorures correspondants, les *International Critical Tables* ([4]) donnent $U_{Na} = 0,404$ et $U_K = 0,498$. Nos résultats sont donc un peu plus faibles que ceux que l'on obtient dans le cas des solutions aqueuses, mais c'est un phénomène très général : les mobilités des ions sont plus grandes dans l'eau que dans les liquides organiques.

Nous avons voulu faire les mêmes déterminations sur les solutions de lithium dans l'alcool, mais le faible poids atomique de cet élément ne nous a pas permis d'obtenir des résultats suffisamment précis. En résumé, nous osons espérer avoir réussi à préciser un peu plus, par ces quelques mesures électriques, notre connaissance des similitudes qui existent entre les propriétés générales des alcoolats et des hydrates métalliques correspondants.

([2]) *Zeit. Phys. Chem.*, 15, 1894, p. 267.

([3]) *Zeit. Phys. Chem.* (A), 143, 1929, p. 191.

([4]) *International Critical Tables*, 6, p. 308.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la pénétration de l'eau dans le réseau de la cellulose. Réaction d'échange entre la cellulose et l'eau lourde.* Note de MM. **Georges Champetier** et **Rodolphe Viallard**, transmise par M. Georges Urbain.

Le mécanisme de l'absorption de l'eau par la cellulose a été souvent discuté. Pour certains auteurs, il ne s'agirait que d'une réaction d'adsorption dans les failles et lacunes que présentent les fibrilles cellulosiques. Pour d'autres, l'eau absorbée ne formerait qu'une couche de faible épaisseur à la surface des micelles ou des cristallites cellulosiques, ou bien ne pénétrerait que dans une zone superficielle peu profonde de ces régions cristallines. Un des principaux arguments en faveur de cette manière de voir est l'apparente identité des clichés de diffraction de rayons X de la cellulose sèche et de la cellulose imbibée d'eau.

Toutefois, l'un de nous a supposé précédemment que l'eau pénètre dans toute la masse cellulosique (y compris les régions où la cellulose se trouve ordonnée en réseau) et se fixe en partie sur les chaînes de groupes glucose, en donnant des composés d'addition analogues aux hydrates salins ou aux solvates [1].

Il est maintenant possible de confirmer cette hypothèse en utilisant les résultats fournis par la réaction d'échange de la cellulose et de l'eau lourde.

L'eau lourde s'est, en effet, révélée un excellent réactif des atomes d'hydrogène mobiles existant dans un composé chimique, par suite de la propriété que possèdent ces atomes de s'échanger avec l'isotope de masse 2 de l'hydrogène contenu dans l'eau lourde. Une telle réaction d'échange a été signalée par K. F. Bonhoeffer [2] dans le cas de la cellulose à la température de 100°.

Nous avons repris l'étude de cette réaction d'une manière systématique à diverses températures.

De la cellulose ($0^{g},3$) soigneusement desséchée a été placée dans de l'eau lourde (10^{cm^3}) à 99 pour 100 D^2O. La réaction d'échange a été suivie en fonction du temps en déterminant, par la méthode du flotteur, la densité de l'eau lourde recueillie par évaporation.

---

(1) G. Champetier, *Ann. Chim.*, **20**, 1933, p. 5.
(2) *Z. Elektrochem.*, **40**, 1934, p. 469.

Nous avons ainsi vérifié que l'échange porte effectivement sur 3 atomes d'hydrogène par groupe glucose.

A 100°, en présence d'un excès d'eau lourde, la réaction d'échange avec la cellulose de papier filtre sans cendres est complète en 13 heures. A la température de 30° la réaction est plus lente, l'échange n'est effectué totalement qu'en 24 heures. Avec la cellulose de linters de coton l'échange est moins rapide qu'avec la cellulose de papier filtre, mais toutefois la réaction est complète au bout de 36 heures, à la température de 30°.

Ces résultats sont conformes à ce que l'on peut prévoir de l'existence de trois hydroxyles par groupe glucose dans la cellulose. *Mais cela justifie que l'eau lourde a pénétré dans toute la masse cellulosique*, car, si l'eau ne formait qu'une couche à la surface des micelles cellulosiques, l'échange ne porterait que sur les hydroxyles superficiels, et l'on observerait expérimentalement un nombre d'atomes d'hydrogène échangés inférieur à 3.

Les propriétés physicochimiques de l'eau lourde étant très voisines de celles de l'eau ordinaire, on peut conclure de ces expériences que l'eau peut imbiber la totalité de la masse cellulosique. Par suite de leurs faibles dimensions, les molécules d'eau peuvent se glisser dans le réseau de la cellulose sans le déformer, l'écartement des chaînes cellulosiques étant suffisant; une partie de l'eau se fixe sur ses chaînes en donnant, dans le cas de la cellulose ordinaire, un hydrate dont la formule est bien celle donnée précédemment $2C^6H^{10}O^5.H^2O$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption par le charbon de sang du système acide acétique-eau.* Note de M. **Mathieu Dobine**, présentée par M. Georges Urbain.

Au cours des recherches que j'ai entreprises sur l'adsorption des systèmes ternaires, j'ai été amené à étudier l'adsorption dans le système eau-acide acétique depuis l'eau jusqu'à l'acide acétique glacial.

L'adsorption des solutions diluées a déjà fait l'objet de nombreuses recherches. Je me contenterai donc de ne donner ici que l'isotherme que j'ai obtenue, comparativement avec celle publiée par Freundlich (*fig.* 1); on verra qu'elles sont parallèles; les résultats concordent donc. Les valeurs des constantes α et n, dans l'équation $x/m = \alpha c^n$, sont respectivement 3,44 et 0,64.

En solution concentrée, en général, le phénomène a été peu étudié, en raison des difficultés d'analyse et aussi parce que l'adsorption du solvant intervient de telle sorte que les mesures directes ne représentent que l'adsorption apparente. Rares sont, en

particulier, les études des solutions concentrées aqueuses, et, encore, n'ont-elles abouti qu'à des résultats contradictoires. Ainsi G. Schmidt (1) a étudié l'adsorption dans un système de concentrations variant de 1 à 90 pour 100, et il a trouvé que l'adsorption croît d'abord, et à partir d'une certaine concentration devient constante.

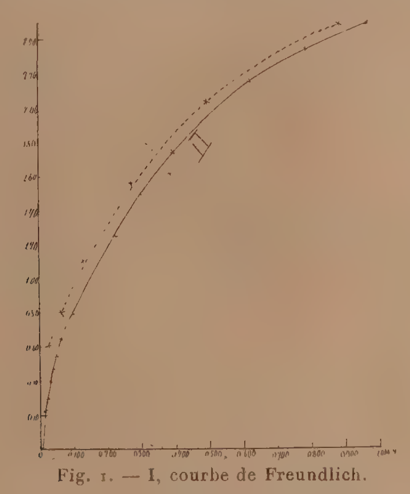


Fig. 1. — I, courbe de Freundlich.

abs. C, concentration d'équilibre en gr/mol; *ord.* $\frac{x}{m}$ — adsorption par gramme de charbon en gr/millimol.

Dora Schimidt-Walter (2) a contredit ces résultats en affirmant que l'adsorption passe par un maximum, et diminue ensuite sans toutefois devenir négative. Pour Williams (3) la courbe prend des valeurs négatives.

Par contre, Ostwald et Schulz (4) soutiennent que la branche négative dans le système eau-acide acétique n'a jamais été obtenue expérimentalement, les affirmations de Williams ne reposant que sur des considérations théoriques.

En présence de ces résultats, je me suis proposé d'étudier systématiquement le phénomène dans tout le domaine des concentrations. Pour voir si l'humidité du charbon n'intervient pas, j'instituais des séries d'expériences avec du charbon humide (19,5 à 22 pour 100 d'humidité) et parallèlement avec du charbon desséché à l'étuve à 120°-130° jusqu'à poids constant. Chaque essai portait sur 2g de charbon (humide ou soumis à la dessiccation) et 50cm³ de solution, gardés au thermostat pendant 1 ou 2 jours, bien que

(1) *Z. ph. Chem.*, **74**, 1910, p. 689.

(2) *Kolloid Zt.*, **2**, 1914, p. 243.

(3) *Medd. Nobelinst.*, **2**, 1913, p. 525.

(4) *Kolloid Zt.*, **36**, 1925, p. 289.

l'équilibre fût atteint au bout de 1 ou 2 heures. Pour chaque concentration, 2 expériences étaient faites et pour chaque expérience 2 dosages avant et 2 après l'adsorption. Chaque dosage portait, au moins, sur 12-15$^{cm^3}$ de solution, et en prenant toutes les précautions possibles pour arriver à un maximum de précision (0$^{cm^3}$,01-0,02 sur 15$^{cm^3}$ de liquide). Les résultats sont consignés dans la figure 2.

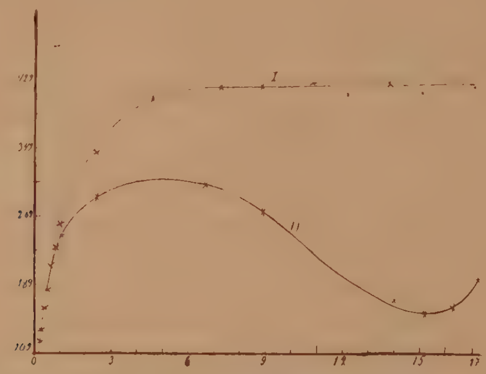


Fig. 2. — I, charbon non desséché; II, charbon desséché; *abs* et *ord.* comme pour fig. 1.

La courbe I se rapporte aux expériences faites avec du charbon humide. On voit que l'adsorption croît avec la concentration, pour atteindre une limite constante à partir de 4,6 N. La courbe II représente les expériences faites avec du charbon desséché; elle accuse un maximum environ à la même concentration de 4,6 N, puis descend progressivement pour se relever vers 16,2 à 17,3 N en prenant sensiblement la forme d'un S. La première concorde avec l'isotherme de G. Schmidt, alors que la seconde retrouve celle de D. Schmidt-Walter, d'une part, d'Ostwald et Schultre, d'autre part, dans le domaine des concentrations auxquelles se sont limités ces auteurs. On voit donc que ces deux isothermes, prétendues discordantes, correspondent en réalité à des conditions différentes.

Plusieurs séries d'expériences complémentaires ont été effectuées dans le but de savoir si la dessiccation ne changeait le pouvoir adsorbant du charbon. Chaque série comprenait une expérience faite avec du charbon humide et une autre avec du charbon desséché, mais le liquide dans ce dernier cas était additionné de la quantité d'eau qui avait été éliminée par la dessiccation. L'adsorption restait la même dans les deux cas, dans les limites d'erreur. Le pouvoir adsorbant du charbon n'a donc pas changé par la dessiccation.

En comparant les deux courbes I et II, on constate encore qu'aux basses concentrations, l'adsorption est presque la même dans le cas du charbon humide ou desséché. C'est ce qui explique pourquoi la plupart des auteurs qui n'ont étudié que les dissolutions diluées, n'ont pas attaché une grande importance à la question de l'humidité du charbon.

Les deux isothermes I et II nous permettent encore de distinguer entre l'adsorption apparente et l'adsorption vraie du corps dissous et du solvant.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La correction d'adsorption dans la méthode des densités limites*. Note [1] de M. **Enrique Moles**, présentée par M. Auguste Béhal.

Le fait que les surfaces de verre peuvent retenir ou adsorber des couches minces de gaz a été signalé pour la première fois par Bellani de Monza en 1813 [2]. L'influence de cette adsorption sur la détermination de la densité des gaz a été relevée par Lord Rayleigh et M. Travers, et plus particulièrement par Ph. Guye, G. Baume, A. Jaquerod [3] et d'autres, sans cependant donner lieu à une étude quantitative, puisqu'on considérait que l'ordre de grandeur de cette correction ne dépassait pas celui de l'erreur probable des mesures. Les premières recherches quantitatives sur cette correction, se rapportant au gaz chlorhydrique, ont été faites par Gray et Burt [4]. D'autres mesures faites par d'autres chercheurs avaient fourni des résultats contradictoires.

La précision avec laquelle on fait à l'heure actuelle les déterminations des densités des gaz, soit par la méthode classique de Regnault, soit par les volumètres, ayant beaucoup augmenté ces dix dernières années, une étude systématique de la correction d'adsorption semblait souhaitable. En effet, comme nous l'avons montré récemment [5], la mesure de la pression, celle de la température et les pesées, comportent une précision de l'ordre de 1.10^{-5}; ce qui exige, même pour le cas des gaz

(1) Séance du 13 décembre 1937.

(2) *Bull. de Pharm.*, 5, 1813, p. 489.

(3) Ph. A. Guye, *J. Chim. Phys.*, 5, 1907, p. 207; G. Baume, *J. Chim. Phys.*, 6, 1908, p. 55.

(4) *Trans. Far. Soc.*, 7, 1911, p. 1.

(5) *J. Chim. Phys.*, 34, 1937, p. 49.

dits peu condensables, qui sont en même temps les moins adsorbables, une correction d'adsorption. La méthode pour déterminer la correction d'adsorption ayant été décrite ailleurs, nous nous bornerons ici à rendre compte des résultats les plus récents qui montrent combien ladite correction est désirable. Les résultats obtenus en collaboration avec M. Crespi [6], ainsi que ceux de Burt et ses collaborateurs ont montré que le coefficient d'adsorption par centimètre carré de surface apparente est beaucoup plus grand pour les surfaces en verre soufflé ou moulé (ampoules, ballons) que pour celles de verre étiré (tubes, cylindres). Il y a aussi des différences assez considérables entre les surfaces de verre ordinaire de Thuringe et celles de verre d'Iéna, ce qui prouve que la surface calculée pour les premiers est moindre que la surface réelle. Les résultats peuvent être exprimés dans chaque cas par des formules exponentielles pareilles à celles établies par Freundlich pour l'adsorption de gaz ou des corps dissous par le charbon de bois. Dans le tableau suivant nous donnons un résumé de nos résultats obtenus avec Crespi.

Gaz.	Quantité de gaz adsorbé par cm². (mm³.10⁻³).	(mg.10⁻⁴).	Correction rapportée à un litre et sous 760mm (mg).	Erreur sur la densité ×10⁻⁵.
O^2	39,0	0,55	0,026	1,3
CO	23,7	0,30	0,013	1,0
NO	47,0	0,64	0,030	2,25
C^2H^4	63,0	0,79	0,038	3,0
N^2O	62,6	1,29	0,059	3,0
CO^2	89,5	1,77	0,086	4,4
ClH	210,0	3,62	0,180	11,0
CH^3Cl	91,0	2,00	0,096	4,2
NH^3	483,0	3,72	0,180	23,4 [7]
	150,0	1,15	0,061	6,7 [8]
SO^2	290,0	7,50	0,400	13,8 [7]
	126,0	3,65	0,194	6,7 [8]
F^4Si	79,0	5,70	0,210	4,5

Les exemples suivants montrent combien il est nécessaire d'introduire la correction d'adsorption, ainsi que son influence sur la densité limite. Dans

(6) *Anal. Fis. Quim.*, **24**, 1926, p. 210; **25**, 1927, p. 25; **27**, 1929, p. 108 et 522; **30**, 1932, p. 520.

(7) Verre Thuringe.

(8) Verre Iéna.

le tableau, p est la pression, Δ_3 l'erreur probable sur la moyenne et $\varkappa$ la correction d'adsorption.

	p (mm)	760.	570.	475.	380.
CO^2	Δ_3	0,30	0,70	1,5	$0,7 \cdot 10^{-5}$
	$\varkappa$	5,30	6,30	7,30	$7,90 \cdot 10^{-6}$
	p (mm)	760.	380.	266.	
NH^3	Δ_3	2,8	4,5	$2,0 \cdot 10^{-6}$	
	$\varkappa$	17,5	29,0	$33,0 \cdot 10^{-6}$	
	p (mm)	760.	570.	380.	
F^4Si	Δ_3	0,4	0,3	$0,2 \cdot 10^{-6}$	
	$\varkappa$	4,5	5,7	$5,9 \cdot 10^{-5}$	

Étant donné l'ordre de grandeur de la précision des mesures récentes, on est obligé d'introduire la correction d'adsorption même pour le gaz étalon oxygène. Voici encore quelques résultats qui montrent que les corrections utilisées sont tout à fait satisfaisantes :

Méthode.	Verre.	Jauge.	Densité normale.	Nombre de mesures.	Corr. d'adsorp.	Différence.
			Oxygène.			
Ballon	Thuringe	500^{ml}	1,428941 ± 0,000013	(7)	$21 \cdot 10^{-6}$	
Volumètre.	Iéna	2350	1,428937 ± 0,000004	(9)	4 »	$2,8 \cdot 10^{-6}$
			Anhydride carbonique.			
Ballon	Thuringe	500	1,976938 ± 0,000003	(6)	100 »	
Volumètre.	Iéna	2350	1,976932 ± 0,000006	(4)	18 »	3,0 »
			Anhydride sulfureux.			
Volumètre.	Thuringe	2500	2,926520 ± 0,000017	(6)	300 »	
Volumètre.	Iéna	2350	2,916575 ± 0,000005	(2)	140 »	19,0 »

On voit d'abord que les valeurs obtenues soit avec du verre de Thuringe, soit avec du verre d'Iéna, sont pratiquement identiques après la correction d'adsorption, et que cette dernière dépasse de beaucoup soit l'erreur probable, soit la différence entre les valeurs moyennes de la densité. Toutes les mesures de précision doivent donc dans l'avenir comporter la correction d'adsorption détermine par voie expérimentale dans chaque cas.

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'influence d'une orientation des particules colloïdales non sphériques sur leur vitesse d'agrégation.* Note [1] de M. **Wilfried Heller** et Mlle **Germaine Quimfe**, présentée par M. Aimé Cotton.

Dans les solutions colloïdales à particules non sphériques il peut y avoir, à côté de la coagulation ordinaire une coagulation ordonnée [2]. Celle-ci est caractérisée par une structure anisotrope des agrégats qui se forment. La tendance des particules à s'agréger est donc différente suivant les facettes. Il y aura ainsi des chocs plus favorables les uns que les autres, suivant la disposition des éléments qui s'agrègent (cette sélectivité s'ajoute d'ailleurs à une autre sélectivité indépendante de la forme des particules, qui provient de différences entre les énergies des chocs). On pourrait rendre compte de cette sélectivité des chocs en admettant que la charge statique des particules non sphériques n'est pas répartie d'une façon uniforme [3]. Cette sélectivité des chocs, due à la disposition relative des particules, n'apparaît que si, par unité de temps, le nombre des chocs entraînant l'agrégation des particules r est très inférieur au nombre total R des chocs (coagulation lente), et elle s'accentue à mesure que r/R devient plus petit.

L'existence d'une coagulation ordonnée doit rendre possible l'effet suivant : lorsqu'on oriente les particules non sphériques d'un sol, le nombre des dispositions favorables à l'agrégation (R étant constant) devra croître, ce qui doit entraîner une accélération de la vitesse de la coagulation lente [4].

On peut évaluer l'effet accélérateur d'une orientation en supposant qu'il s'agisse de tablettes uniaxes soumises à l'action d'un champ magnétique, et dont l'aptitude à s'agréger est plus grande pour une des trois faces non identiques. Admettons pour simplifier que le mouvement de translation se fasse de telle façon que l'axe de la particule soit parallèle à l'un des trois axes rectangulaires choisis arbitrairement, et que ces trois axes soient les seuls axes de rotation de la particule. Admettons d'autre part que l'orientation des particules dans le champ soit parfaite : le champ directeur appliqué suivant l'un des axes supprime deux possibilités de rotation, il en résulte une

(1) Séance du 13 décembre 1937.

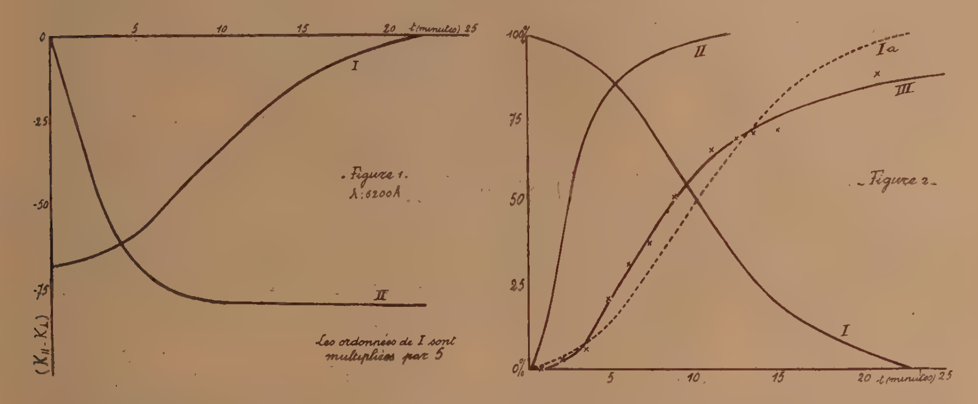
(2) W. Heller, *Journal Physical Chemistry*, 41, 1937, p. 1041.

(3) *Voir* aussi H. Müller, *Koll. Beih.*, 27, 1928, p. 223.

(4) L'ordre des agrégats augmentera aussi ici à mesure que r/R diminue. Mais, pour obtenir un même ordre $(r/R)_{\text{Sol. ord.}}$ pourra être très supérieur à $(r/R)_{\text{Sol. n. ord.}}$.

augmentation du nombre des dispositions favorables à l'agrégation dans le rapport 2,4. La vitesse d'une coagulation lente doit donc être 2,4 fois plus grande dans le champ magnétique à condition que sa vitesse en dehors du champ soit telle que $r/R = 1/12$. Si l'on abandonne les simplifications faites plus haut, le rapport maximum doit être encore plus grand. Le phénomène sera donc très marqué dans le cas d'une bonne orientation des particules.

Nous avons cherché à vérifier cet effet d'orientation, mais nous n'avons essayé jusqu'ici qu'une vérification indirecte. Nous avons comparé les



temps après lesquels les particules lamellaires d'un sol thixotrope d'α FeOOH (5,44 pour 100 Fe) perdent leur mobilité, en les orientant ou non par un champ magnétique. Nous croyons bien avoir montré ([5]) qu'il y a au cours d'une solidification thixotrope une agrégation des particules et que le temps d'immobilisation des particules peut être considéré comme le temps après lequel la formation de ces agrégats (géloïdes) est terminée ([6]). Ce temps est donc une mesure de leur vitesse d'agrégation.

La figure 1 montre que l'immobilisation se fait en effet plus vite sous l'action du champ magnétique. Elle permet de comparer le dichroïsme qu'on peut provoquer t minutes après la liquéfaction de l'échantillon quand on le met alors dans le champ (courbe I, H = 11000 Gauss) au dichroïsme résiduel et permanent de l'échantillon soumis dès sa liquéfaction à l'action du champ, cela pendant t minutes (courbe II, 27600 Gauss). [Les courbes sont tracées d'après les courbes expérimentales de $K_{\parallel}$ et $K_{\perp}$]. Si le champ n'influait pas sur la vitesse d'immobilisation des particules,

([5]) W. HELLER et G. QUIMFE, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 857.

([6]) W. HELLER et G. QUIMFE, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1152.

la valeur définitive de la courbe II devrait être atteinte au bout du même temps que la valeur zéro de la courbe I. Or le rapport de ces deux temps est de 2,2. La figure 2 donne les mêmes résultats, mais les ordonnées représentent les centièmes de la valeur maxima des ordonnées des courbes précédentes. La courbe III représente l'augmentation de l'absorption du sol isotrope (4). La courbe I*a* est déduite de I par symétrie. On a encore comparé les temps après lesquels le sol ne coule plus lorsqu'on retourne le récipient (diamètre $0^{cm},95$). On a trouvé 31 ± 1 minutes en dehors du champ et 19 ± 1 minutes sous l'action d'un champ de 27600 Gauss. Le rapport est donc ici environ 1,6. La différence entre ce rapport et le premier (2,2) semble montrer que la fluidité d'un gel à particules orientées est plus grande que celle d'un gel à particules enchevêtrées.

Il sera nécessaire de tenir compte de cet effet accélérateur de l'orientation (qu'on pourrait appeler effet *tactocatalytique*), toutes les fois que, lors d'une coagulation, les particules non sphériques peuvent être en partie orientées. Il jouera encore son rôle dans le phénomène de l'accélération mécanique de la solidification thixotrope (*rhéopexie*) ([7]), quoique, à lui seul, il semble insuffisant pour l'expliquer.

PHYSICOCHIMIE. — *Sur la trempe et le recuit du verre d'anhydride borique.* Note ([1]) de M. **Édouard Rencker** présentée par M. Charles Fabry.

J'ai montré ([2]) qu'au-dessous de 260° environ, le volume d'un échantillon de verre d'anhydride borique dépend de son passé thermique. Toutefois, au bout d'une période d'évolution qui peut être très longue, le volume tend à chaque température vers une valeur fixe indépendante des états antérieurs. La figure 1 représente l'allure des variations de ce volume en fonction de la température. En réalité, on a porté en ordonnées les niveaux du mercure dans un dilatomètre à tige en cristal, contenant l'échantillon d'anhydride borique noyé dans du mercure, de sorte que la courbe représente la dilatation apparente du mercure ajoutée à celle de l'anhydride borique. Comme la dilatation du mercure et celle du cristal sont sensiblement linéaires en fonction de la température, on en déduit que la courbe représentant la

([7]) H. Freundlich et F. Juliusburger, *Trans. Far. Soc.*, 178, 1936, p. 445.

([1]) Séance du 3 décembre 1937.

([2]) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 980.

dilatation de l'anhydride borique est sensiblement formée de deux droites. S'il existe une courbe de raccordement entre ces deux droites, elle ne porte que sur quelques degrés, il y a donc pratiquement un point anguleux vers 207°.

Ce résultat ne diffère donc pas de l'aspect général des graphiques d'enre-

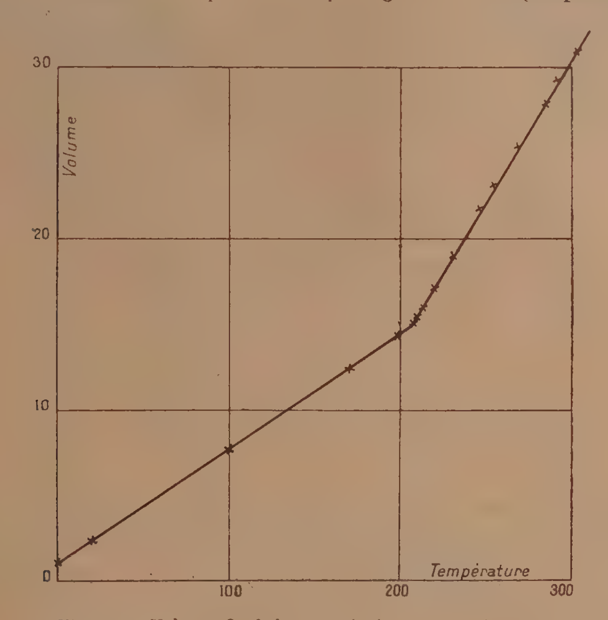


Fig. 1. — Volume final du verre à chaque température.

gistrement dilatométrique obtenus pour tous les verres. Dans ces expériences, le point anguleux a reçu le nom de *point de transformation*. Dans le cas de l'anhydride borique, les valeurs de la température de ce point données par différents auteurs sont assez discordantes, mais toutes supérieures à 207°. Ceci peut s'expliquer puisque la dilatation de l'anhydride borique recuit à basse température subit un retard au-dessus de 207°.

Après avoir réalisé le recuit à diverses températures, les dilatomètres à tige sont introduits dans la glace fondante après une trempe rapide par un jet d'air comprimé. On a porté (*fig.* 2) les volumes mesurés à 0° en fonction de la température du recuit précédant la trempe. Ici encore la température de 207° joue un rôle primordial; c'est la température maxima à partir de laquelle on peut tremper un verre recuit primitivement à basse température sans modifier ses propriétés. Si cette température a été

dépassée, le verre trempé présente toujours un résidu de dilatation. Le maximum de ce résidu est atteint pour 280° environ. Au-dessus, le résidu n'augmente plus, même si l'anhydride a été porté à une température beaucoup plus élevée (700°); il correspond alors à une diminution de la densité dépassant 2 pour 100.

Ce dernier résultat, ainsi que ceux que j'ai exposés récemment, s'accorde parfaitement avec l'interprétation donnée par Mme Winter-Klein (3) à ses mesures optiques. Il semblerait en effet que le verre d'anhydride borique puisse se présenter aux basses températures (inférieures à 207°) comme

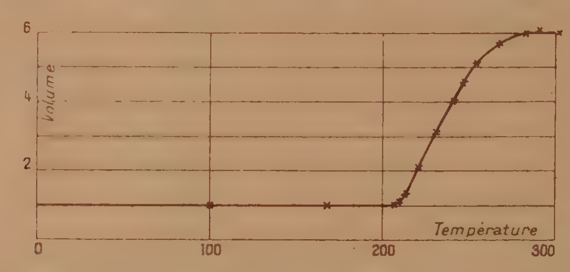


Fig. 2. — Variation du volume du verre trempé en fonction de la température de recuit précédant la trempe.

les verres d'optique sous deux formes différentes α et β, la forme β moins stable tendant à se transformer lentement en α. Entre 207° et 280° on pourrait observer l'équilibre entre les variétés α et β tandis que seule la variété β serait stable aux températures plus élevées. La courbe (1) toutefois ne paraît guère susceptible d'être interprétée de cette manière, car seule la température de 207° est marquée par un point anguleux.

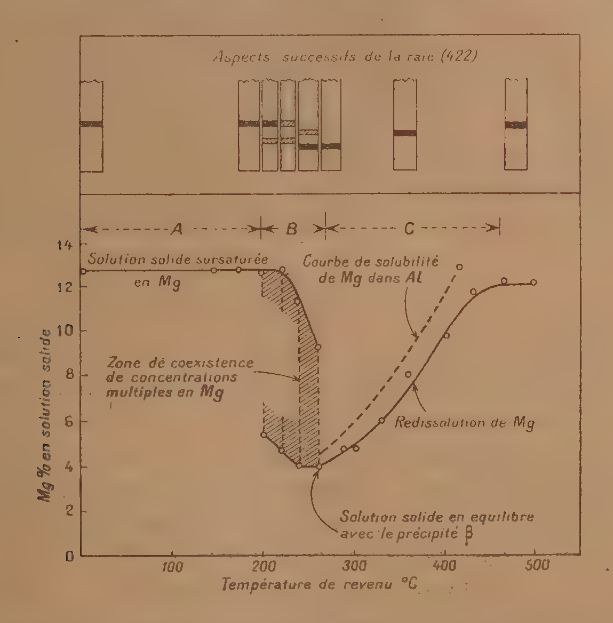
Il faut remarquer de plus que les anomalies observées dans l'évolution des propriétés physiques de tous les corps vitreux se produisent dans le même intervalle de température que le ramollissement. Il semble donc qu'il s'agit ici de ce qu'on pourrait appeler les propriétés de la *fusion vitreuse*.

---

(3) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 180.

MÉTALLURGIE. — *Sur la loi de précipitation de la phase β par revenu d'un alliage aluminium-magnésium à 12,70 pour 100 de magnésium.* Note [1] de M. **Roger Michaud**, transmise par M. Jean Perrin.

Les alliages aluminium-magnésium à faible teneur en magnésium, trempés à partir d'une température élevée, sont constitués par une solution solide sursaturée en magnésium; ils laissent déposer, par revenu, le magnésium de sursaturation sous la forme d'une phase β.



Nous avons cherché à établir au moyen de la diffraction des rayons X l'allure de cette précipitation en fonction de la température du revenu.

Les essais ont porté sur un alliage aluminium-magnésium à 12,70 pour 100 de magnésium, *d'une grande pureté* (pourcentage total d'impuretés inférieur à 0,07), laminé, trempé à l'huile à 425°C.; les revenus, d'une durée constante de 10 minutes, ont été effectués sur des bâtonnets d'un diamètre de 5/10e de millimètre (destinés à la prise de diagrammes de Debye et Scherrer) à des températures croissantes, de 150 à 500°C. environ. La mesure des distances réticulaires permet de déter-

(1) Séance du 9 août 1937.

miner la quantité de magnésium restant en solution solide à chaque température de revenu, par application d'une courbe — précédemment établie — donnant la variation de la maille avec la proportion de magnésium en solution dans l'aluminium.

La figure donne la variation de la concentration en magnésium de la solution solide et de l'aspect de la raie (422) avec la température de revenu. On y remarque trois zones :

Zone A (jusqu'à 200°C.). — Solution solide sursaturée en magnésium, une seule concentration, une seule raie sur le diagramme.

Zone B (de 200 à 260°C.). — Coexistence de 2 solutions solides principales (2 raies d'inégale intensité s'inversant), l'une encore sursaturée mais à concentration décroissante, l'autre presque entièrement désursaturée et tendant vers une concentration d'équilibre. Vers la fin de la précipitation (240 à 250°C.) coexistent également toutes les concentrations intermédiaires entre les précédentes.

La précipitation achevée, il n'y a plus en solution solide qu'une seule concentration (une raie, mais décalée par rapport à la raie de la solution sursaturée).

Zone C (à partir de 260°C.). — La solution solide en équilibre redissout progressivement la phase β antérieurement précipitée, en suivant la courbe de solubilité du magnésium dans l'aluminium en fonction de la température (une seule raie se déplaçant progressivement).

En résumé, la précipitation de la phase β par revenu des alliages aluminium-magnésium ne se fait pas par abaissement de la concentration en magnésium, simultanément et de la même quantité, dans tous les individus cristallins; chacun de ces individus cristallins suit une loi de précipitation qui lui est propre en fonction de la température, de telle sorte qu'il existe une gamme de températures dans laquelle coexistent toutes les concentrations intermédiaires entre la concentration initiale de sursaturation et la concentration finale d'équilibre.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les cupritrichlorures et les cupritribromures.* Note de M. Jean Amiel.

A côté des cupritétrachlorures et des cupritétrabromures ([1]), on connaît des composés qui renferment trois atomes d'halogène par atome de cuivre

([1]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 138; 201, 1935, p. 964 et 1383.

bivalent; on les désigne habituellement par la notation $(CuCl^3)M$ ou $(CuBr^3)M$, M désignant le métal ou le radical de la base. Ce sont des complexes imparfaits, plus instables que les cupritétrahalogénures; néanmoins il me paraît logique et commode de doubler les formules et de les considérer comme des cuprihexahalogénures du type $[CuCl^6]^{Cu}_{M^2}$ ou $[CuBr^6]^{Cu}_{M^2}$. Ce faisant, il suffit d'adopter pour le cuivre bivalent les seules coordinences 4 et 6 pour classer facilement ces complexes. De plus, ces formules rendent compte plus simplement des propriétés chimiques. Par exemple, dans l'acétone, on observe la dissociation

$$[CuCl^6]^{Cu}_{M^2} \rightarrow [CuCl^4]^{--} + 2M^+ + 2Cl^- + Cu^{++}.$$

Effectivement, si l'on ajoute un excès d'éther, il y a précipitation d'un cupritétrachlorure jaune et de chlorure cuivrique. Dans l'eau, la dissociation est plus complète et l'on a finalement

$$[CuCl^6]^{Cu}_{M^2} \rightarrow 2Cu^{++} + 6Cl^- + 2M^+,$$

il doit donc y avoir intérêt, pour préparer les cupritrichlorures, à employer un excès de chlorure cuivrique et un excès d'hydracide; c'est bien ce que l'expérience vérifie.

Notons que les réactions de dissociation indiquées ici ne sont que des schémas simplifiés; les études physico-chimiques que j'entreprends permettront de compléter les indications qu'on possède déjà sur la dissociation des cuprihalogénures dans divers solvants.

Cupritrichlorures. — On connaissait déjà les cupritrichlorures de potassium ([2]), ([3]) et de cæsium ([4]). J'ai isolé avec la diméthylamine, la tripropylamine, la pyridine et la pipérazine les composés suivants :

$[CuCl^6]^{Cu}_{[NH^2(CH^3)^2]^2}$. Noir brillant; grenat foncé par transparence; dichroïque.

([2]) GRÖGER, *Z. anorg. Chem.*, 19, 1899, p. 328.

([3]) CHRÉTIEN et WEIL, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 2, 1935, p. 1577.

([4]) WELLS et DUPRE, *Amer. Journ. Science*, 47, 1894, p. 94; DUCLAUX, *Anal. Assoc. Quim. Argentina*, 9, 1921, p. 215.

Lames ou plaques en forme de parallélogrammes. $d_{15°} = 1,94$.

$[CuCl^6]\begin{matrix}Cu\\ [NH(CH^2-CH^2-CH^3)^2]^2\end{matrix}$. Brun verdâtre. Petits prismes.

$[CuCl^6]\begin{matrix}Cu\\ (C^5H^6NH)^2\end{matrix}$. Noir brillant; grenat par transparence. Aiguilles prismatiques. $d_{15°} = 2,00$.

$[CuCl^6]\begin{matrix}Cu\\ (NH^2C^4H^8NH^2)\end{matrix}$. Noir; dichroïque. Petits prismes. $d_{12°} = 2,25$.

Les cupritrichlorures peuvent donner des hydrates qu'on écrivait : $(CuCl^3)M.2H^2O$, sels verts pour lesquels je propose la notation $[CuCl^6][Cu(H^2O)^4]M^2$. On connaissait ces hydrates pour le lithium (5) et le potassium (6), et j'ai obtenu avec la triméthylamine le composé

$[CuCl^6]\begin{matrix}[Cu(H^2O)^4]\\ [NH(CH^3)^3]^2\end{matrix}$. Vert. Prismes ou grosses aiguilles prismatiques. $d_{14°} = 1,74$.

Ce corps perd facilement son eau dans le vide et donne un composé rouille qui, à l'air humide, reprend son eau en verdissant, puis tombe en déliquescence.

Les cupritrichlorures anhydres sont noirs, grenats par transparence. Ils sont insolubles dans l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le xylène. Les solutions dans l'acétone sont jaune foncé et les solutions alcooliques jaune vert. L'éther précipite de ces liqueurs des cupritétrachlorures.

Cupritribromures. — Par analogie avec les cupritrichlorures correspondants j'écrirai, au lieu de $(CuBr^3)M$, $[CuBr^6]^{Cu}_{M^2}$. On connaissait les cupritribromures de lithium (6), de potassium (6) et de cæsium (7) et j'ai isolé avec la triméthylamine et la pipérazine :

$[CuBr^6]\begin{matrix}Cu\\ [NH(CH^3)^3]^2\end{matrix}$. Noir. Fines aiguilles prismatiques. $d_{14°} = 2,42$.

$[CuBr^6]\begin{matrix}Cu\\ [NH^2C^4H^8NH^2]\end{matrix}$. Noir. Courtes aiguilles prismatiques, $d_{15°} = 3,05$.

Les cupritribromures sont noirs, insolubles dans l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le benzène et le toluène, extrêmement peu solubles dans le xylène. Les solutions dans les alcools sont jaunes; dans l'acétone elles sont d'un vert intense; l'éther ajouté en excès

(5) Meyerhoffer, *Sitzber. Akad. Wien*, 101, 1892, p. 599.
(6) Sabatier, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 11, 1894, p. 676.
(7) Wells, *Amer. Journ. Science*, 44, 1892, p. 221 et 311; 47, 1894, p. 94.

à ces liqueurs provoque un trouble violet, puis la formation de petits cristaux noirs.

Remarque. — Il est intéressant de constater la grande analogie de ces complexes avec les cupritrihalogénures de nickel bivalent que j'ai isolés ([8]); ceux-ci s'écriront $[NiCl^6]^{Ni}_{M^2}$ et $[NiBr^6]^{Ni}_{M^2}$. Mais le nickel, à la différence du cuivre, est rarement tétracoordiné; on a vu qu'il ne m'a pas été possible d'obtenir des nickelotétrahalogénures et que les hydrates sont du type $[NiCl^6]^{[Ni(H^2O)^6]}_{M^2}$, ou $[NiBr^6]^{[Ni(H^2O)^6]}_{M^2}$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Méthode simple pour déterminer directement la masse des corps gazeux dans les conditions normales.* Note de M. André Chrétien, transmise par M. Georges Urbain.

J'ai imaginé, il y a plusieurs années, une méthode de pesée hydrostatique applicable à tous les gaz solidifiables à — 182°.

Le gaz est amené dans un collecteur (*fig.* 2) partiellement immergé dans

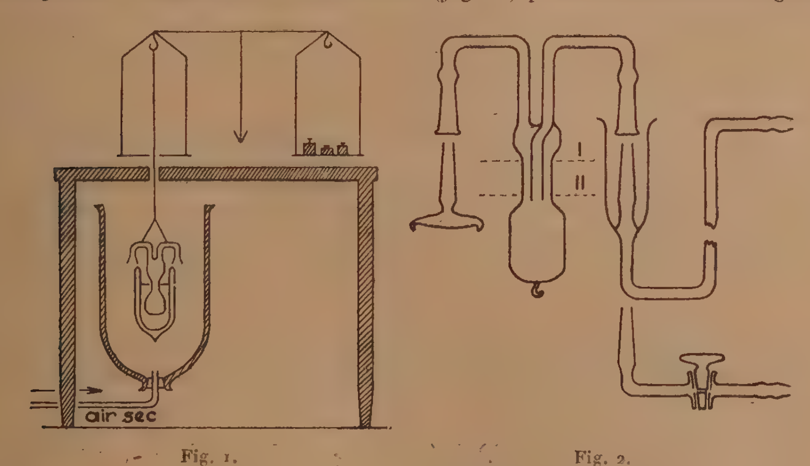


Fig. 1. Fig. 2.

de l'oxygène liquide et suspendu à un plateau d'une balance de précision non amortie. Il s'y solidifie. On évite la formation de givre en opérant dans une cloche renversée, traversée par un lent courant d'air séché et décarbonaté, soufflé par une trompe à eau (*fig.* 1).

([8]) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1198.

Une double pesée donne la masse apparente du gaz solidifié, qui est supérieure à la masse réelle. En effet, la poussée hydrostatique diminue pendant la pesée, par suite de l'évaporation de l'oxygène liquide. J'ai essayé d'éviter ce phénomène perturbateur par différents artifices, dont la compensation par une poussée de même grandeur agissant sur l'autre plateau, sans aboutir à une solution efficace. Il est bien préférable d'utiliser une correction.

Si la surface d'évaporation est invariable, la diminution de la poussée est proportionnelle au temps, dans des conditions expérimentales fixées. Ce résultat est atteint avec un collecteur cylindrique dans la partie immergée; pendant la pesée, le niveau du liquide reste compris entre les lignes I et II. La correction consiste à retrancher de la masse apparente la diminution de la poussée pendant la pesée. On établit la droite de correction en notant la masse enlevée pour rétablir l'équilibre à une série de temps donnés, le tube étant mis en place plein d'air, puis taré. L'opération permettant de déterminer la masse d'un gaz consiste donc à faire une double pesée et à compter sa durée. Pratiquement, on déclenche un compteur de temps au moment où le gaz est admis dans le collecteur, et on l'arrête lorsque l'équilibre de pesée est réalisé.

La tubulure amenant le gaz s'applique par un rodage sur le collecteur. On ferme la sortie du collecteur par un obturateur rodé si le gaz solidifié a une tension de vapeur gênante à — 182°. Sinon, la pesée se fait en vase ouvert.

Pratiquement, l'erreur due à la variation de la vitesse d'évaporation de l'oxygène liquide par substitution d'un gaz à un autre s'est montrée négligeable, ce qui permet d'utiliser la même droite de correction pour un collecteur donné. Ainsi, l'ammoniac, corps à chaleur de fusion très élevée, donne une précision comparable à celle obtenue avec le gaz chlorhydrique, dont la chaleur de fusion est pourtant 10 fois moindre environ.

J'ai mis cette méthode à l'épreuve pour des gaz minéraux variés, soigneusement purifiés, dont la température d'ébullition normale se place de — 10° à — 150°C., avec l'aide de mes élèves G. Varga et G. Œchsel [1].

Le gaz solidifié pesé était réchauffé à 20° et conduit dans un système absorbant taré (pour le gaz N^2O, l'absorbant fut du charbon actif refroidi à — 60°). De nombreuses expériences ont été faites. Voici des nombres :

---

[1] *Bull. Soc. Chim.*, 2, P. V., 1935, p. 946; G. Varga, *Thèse d'Université*, Strasbourg, 1936.

	Masse apparente.	Durée de la pesée.	Diminution de poussée.	Masse réelle pesée directe.	Masse réelle pesée par absorption.	Erreur pour 100.
	g	min	g	g	g	
SO^2	4,050	5	0,300	3,750	3,747	−0,08
NH^3	1,600	3	0,180	1,420	1,419	0,07
	9,950	5	0,300	9,650	9,642	0,08
H^2S	1,250	3	0,180	1,070	1,069	0,05
	9,720	10	0,600	9,120	9,116	0,04
HCl	0,640	2	0,120	0,520	0,5185	0,3
	19,300	40	2,400	16,900	16,873	0,16
CO^2	2,500	10	0,600	1,900	1,897	0,14
	9,200	10	0,600	8,600	8,594	0,07
N^2O	1,350	5	0,300	1,050	1,0482	0,16
	11,400	10	0,600	10,800	10,790	0,09
NO	1,375	5	0,300	1,300	1,298	0,16
	6,492	10	0,600	5,892	5,884	0,14

La méthode de pesée hydrostatique des gaz solidifiés, d'un emploi très étendu, est facile à conduire avec une installation simple. Sa précision atteint 1 pour 1000 pour une masse d'un gramme au moins; elle est encore supérieure à 1 pour 500 pour une masse moitié. Ces qualités doivent permettre à cette méthode d'apporter une solution pratique à un problème de technique des gaz.

Jusqu'alors, seule la méthode volumétrique de G. Baume (²) permettait de déterminer la masse d'un gaz dont la tension, à l'état liquide dépasse 6^{atm} environ à 15°. Mais cette élégante méthode nécessite la connaissance précise de divers facteurs physiques, et utilise un appareil tenant le vide. Élaborée au laboratoire de Ph. Guye, où l'étude quantitative des mélanges gazeux connut un remarquable épanouissement, elle est d'une application délicate.

Avec notre méthode, la pesée de l'oxyde azotique solide à −182° (tension de vapeur 4^{mm} Hg), est aussi facile que celle de l'eau à 15°.

CHIMIE MINÉRALE. — *Chlorocarbonate neutre de magnésium.* Note de Mme **Léone Walter-Lévy**, transmise par M. Georges Urbain.

L'existence d'un chlorocarbonate basique de magnésium Cl^2Mg, $2CO^3Mg$, $Mg(OH)^2$, $6H^2O$ a été précédemment établie (¹). Nous avons

---

(²) *Comptes rendus*, **148**, 1909, 1932; *J. Chim. Phys.*, **10**, 1911, p. 245 et 285.

(¹) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1943.

pu, depuis, mettre en évidence celle d'un chlorocarbonate neutre de magnésium.

Ce dernier composé, comme le sel basique, se forme au sein de solutions très concentrées de chlorure de magnésium, par addition de faibles quantités de carbonate ou de bicarbonate de potassium, ou encore de carbonate ou de bicarbonate de magnésium. Le sel neutre prend naissance à la température ordinaire alors que le sel basique précipite à la température d'ébullition des solutions.

Le chrorocarbonate neutre de magnésium, qui se présente au microscope sous forme de longues aiguilles, est caractérisé par un spectre de rayons X nouveau.

Nous avons pu définir ce composé en déterminant des paliers de composition fixe des phases solides en fonction de la concentration des réactifs. Afin d'éviter la précipitation de chlorure de potassium, insoluble dans les solutions très concentrées de chlorure de magnésium, nous avons spécialement étudié l'action des solutions de bicarbonate de magnésium sur les solutions de chlorure de magnésium ([2]).

Des quantités croissantes de solution de bicarbonate, de titre variable, ont été ajoutées à du chlorure hexahydraté. La dissolution du chlorure s'accompagnait d'un dégagement de gaz carbonique. Les phases solides qui précipitaient lentement au sein des solutions ainsi obtenues, ont été lavées à l'alcool, l'éther, séchées à poids constant sous vide sec ([3]) et analysées chimiquement.

Les résultats obtenus montrent que le domaine de formation du chlorocarbonate neutre de magnésium se limite aux très fortes concentrations en chlorure de magnésium : depuis la saturation (4,8 mol/lit) jusqu'à 3,8 mol/lit. Les concentrations moins élevées en chlorure entraînent la formation lente, soit du carbonate normal CO^3Mg, $3H^2O$, soit de composés basiques mal définis, selon que le titre en bicarbonate des solutions est plus ou moins élevé.

Dans les solutions les plus concentrées en chlorure et en bicarbonate (4,8 à 4,2 mol/lit et 0,12 à 0,06 mol/lit), le chlorocarbonate précipite complètement au bout de 2 jours et il s'y conserve sans altération, tout au moins pendant une durée de deux mois.

([2]) L'étude pourrait aussi être effectuée à partir du carbonate normal CO^3Mg $3H^2O$ et de solutions de chlorure de magnésium.

([3]) La dessiccation à l'air très sec, ou sur de l'acide sulfurique concentré, conduit au même résultat que la dessiccation rapide sous vide sec.

Nous donnons ci-dessous le résultat des analyses chimiques relatives aux paliers de composition fixes des phases solides.

Les rapports stoechiométriques Cl^2/Mg, CO^2/Mg et H^2O/Mg obtenus sont respectivement très voisins des valeurs 0,500, 0,500 et 3,50. Ils permettent d'attribuer au chlorocarbonate neutre de magnésium formé à la température ordinaire, dans les solutions très concentrées de chlorure de magnésium, la formule $Cl^2Mg, CO^3Mg, 7H^2O$.

Volume de solution de $(CO^3H)^2Mg$ mis en œuvre pour 1kg de $Cl^2Mg, 6H^2O$.	Titre de la solution de $(CO^3H)^2Mg$ (en mol/lit).	Durée des essais.	Composition chimique des precipités		
			$\frac{CO^2}{Mg}$	$\frac{Cl^2}{Mg}$	$\frac{H^2O}{Mg}$
400........	0,30	2 jours	0,488	0,501	3,58
		2 mois	0,491	0,494	3,65
400........	0,15	2 jours	0,497	0,502	3,57
		2 mois	0,498	0,502	3,52
400........	0,075	2 jours	0,504	0,499	3,49
500........	0,30	2 jours	0,491	0,498	3,51
		2 mois	0,497	0,503	3,63
500........	0,15	2 jours	0,491	0,498	3,42
666........	0,30	2 jours	0,498	0,495	3,51

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de l'hexahydrate de l'aluminate tricalcique*. Note [1] de MM. **Alexandre Travers** et **Hamid Zahabi**, présentée par M. Robert Lespieau.

La préparation de l'hexahydrate de l'aluminate tricalcique *pur* est assez délicate comme en témoignent les nombreuses méthodes déjà décrites dans la littérature. Le rendement de l'opération est surtout déplorable.

Un de nos collaborateurs, Pierre Leduc [2], a indiqué une méthode assez pénible : ébullition prolongée à l'abri de CO^2 d'une solution d'eau de chaux, de concentration inférieure à la saturation à 100°, c'est-à-dire très faible, renfermant en suspension des grains *très fins* d'aluminate *monocalcique* anhydre. Le rendement de l'opération est très faible, et l'on n'est jamais certain que la transformation des grains de $Al^2O^3.CaO$ se soit faite complètement.

---

(1) Séance du 6 décembre 1937.

(2) *Thèse, Nancy*, 1934, p. 18.

La plupart des auteurs (3) sont partis au contraire de l'aluminate *tricalcique anhydre*, dont la préparation est elle-même très délicate, en raison de son instabilité avant fusion. D'ailleurs l'hydratation de ce corps, accompagnée d'un phénomène thermique important, se fait avec prise en masse, formation d'une croûte superficielle dure, qui ralentit la diffusion de l'eau à l'intérieur des grains.

Nous avons cherché à obtenir cet hydrate en milieu *homogène*, en partant de *solutions* des matières premières. Le procédé que nous décrivons permet de préparer rapidement, en une seule fois, et à l'état de pureté, des poids importants de l'ordre de plusieurs dizaines de grammes de ce corps.

On utilise une solution de *phénate de chaux*, obtenue par agitation, à l'abri de CO^2, d'une solution aqueuse de phénol (60gr dans un litre d'eau) avec un excès de chaux solide pure, provenant de la calcination de C^2O^4Ca ou de CO^3Ca; on s'assure que tout le phénol est bien neutralisé; dans l'affirmative une goutte de KOH à 5 pour 100 donne immédiatement un trouble laiteux de $Ca(OH)^2$. Le pH d'une telle solution de phénate est voisin de 11. Sa teneur en CaO est de l'ordre de 18gr par litre.

Dans la solution précédente, filtrée et amenée à l'ébullition, on verse goutte à goutte une solution assez concentrée d'aluminate de potasse $Al^2O^3\ K^2O\ 3H^2O$, additionnée d'un excès calculé d'alcali qui sera indiqué plus loin. L'opération est faite dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et muni d'une garde de CO^2.

Il précipite immédiatement de l'hexahydrate cubique très pur, dont les cristaux grossissent par une ébullition de 15 à 30 minutes.

La réaction s'écrit

$$3\,(C^6H^5O)^2Ca + Al^2O^3\,K^2O + 8H^2O$$
$$= Al^2O^3\,3CaO\,6H^2O + 2C^6H^5OK + 4C^6H^5OH.$$

La quantité d'alcali libre à ajouter est calculée d'après le poids de phénol formé dans la réaction. Sans cette addition, en effet, le phénol libéré abaisse le pH de la solution (la solution normale de phénol a un pH de 4,8 à la température ordinaire), et de l'alumine précipitée par suite de l'hydrolyse de l'aluminate.

---

(3) KLEIN et PHILIPPS, *Techn. Pap. of Bureau of Standards*, n° 43, 1916; PULFRICH et LINCK, *Koll. Ztg*, 34, 1924, p. 117; THORVALDSON, *Canad. J. of Research*, 1, 1929, p. 42, 140, 202 et 205.

La solution de phénate de potasse ainsi formée assure le pH de stabilité des solutions d'aluminate tricalcique ($> 11,3$).

Le produit obtenu est tout à fait pur et correspond, à 1/300e près, à la composition théorique $Al^2O^3 3 CaO 6H^2O$.

On peut substituer à l'excès d'alcali libre, une solution de phénate de potasse : on emploiera 2mol de ce sel pour 1mol du phénate de chaux ; on réalise dans ce cas encore le pH convenable à la préparation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et absorption des colorants. Formes isomères de la fluorescéine.* Note de Mme **Pauline Ramart-Lucas**, présentée par M. Georges Urbain.

Après avoir discuté les relations qui existent entre la structure des colorants et leur absorption dans l'ultraviolet puis dans le visible [1], j'ai fait, dans ce sens, des recherches dans la série de la fluorescéine.

D'après sa constitution, en utilisant les formules classiques de la Chimie organique, la fluorescéine peut être représentée soit par la formule (I) (quinoïde), soit par la formule (II) (lactoïde). On est d'accord pour attribuer aux sels métalliques de cette substance la forme quinoïde, mais sa structure à l'état libre est encore discutée.

(I) : HO, O, =O ; $C^6H^4<$ C, COOH

(II) : HO, O, OH ; $C^6H^4<$ C, CO $>O$

Les recherches faites sur les spectres des corps organiques dans l'ultraviolet ont montré que la différence d'absorption entre un acide et son ester ou son sel alcalin est faible; il en est de même entre un phénol et son éther alcoylé. Ceci conduisait à penser que la connaissance des spectres des éthers correspondant à la forme quinoïde (I) d'une part, et à la forme lactoïde (II) d'autre part, doit permettre de fixer la structure de la fluorescéine. Le diéther lactoïde doit, en effet, être incolore dans le visible et avoir sensiblement la même absorption que (II) alors que les spectres des mono

(1) Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 864.

et diéthers quinoïdes (lesquels sont colorés dans le visible) doivent être semblables à celui de (I).

Un raisonnement semblable peut s'appliquer aux sels de la fluorescéine.

(III) : HO, O, =O, $C^6H^4\langle^{C}_{CO^2C^2H^5}$

(IV) : HO, O, =O, $C\diagdown C^6H^5$

On ne connaît que deux variétés de fluorescéine : une jaune et une rouge. Le fait qu'elles sont colorées dans le visible donnait à penser que l'une et l'autre ont une forme quinoïde. J'ai constaté que, dans un même solvant, ces deux variétés possèdent des spectres très voisins. Je donne ici

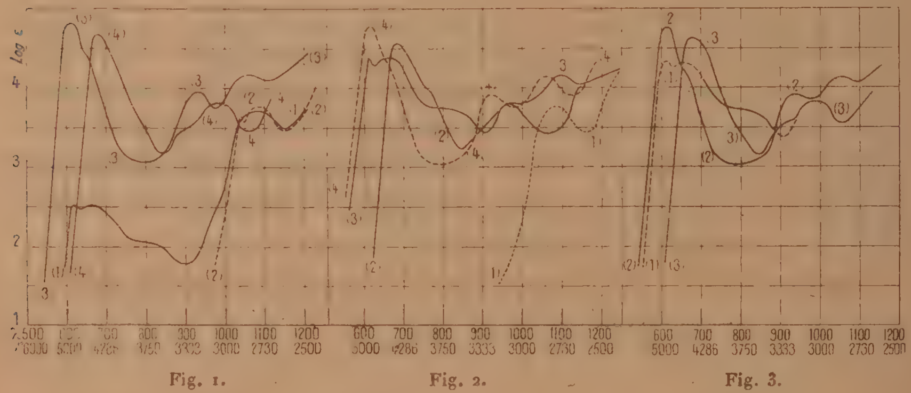


Fig. 1. — Fluorescéine : dans $CH^3.CH^2.OH$ (1), dans l'éther (2), dans CO^3Na^2 (3), dans $ClH + CH^3.OH$ (4).

Fig. 2. — Éther diméthylique lactoïde : dans $CH^3.CH^2.OH$ (1), dans $ClH + CH^3.OH$ (2); éther éthylique quinoïde (III) : dans $CH^3.CH^2.OH$ (3), dans CO^3Na^2 (4).

Fig. 3. — Résorcine benzéine (IV) : dans $CH^3.CH^2.OH$ (1), dans CO^3Na^2 (2), dans $ClH + CH^3.OH$ (3).

les résultats des mesures faites sur la variété rouge, plus aisée à obtenir pure.

Les résultats des mesures d'absorption, effectuées sur des solutions de fluorescéine et de ses éthers, ainsi que ceux obtenus à partir de la résorcine benzéine (IV), sont représentés par les courbes tracées sur les figures I, II et III. De l'examen de ces courbes on peut tirer les conclusions suivantes :

A. En solution, la fluorescéine peut exister en équilibre sous deux formes : 1° *une forme colorée dans le visible, fluorescente, ayant la structure*

quinoïde (I); 2° *une forme incolore, non fluorescente forme lactoïde* (II) ([2]).

En effet, la courbe d'absorption (1, *fig*. I) de la fluorescéine, en solution alcoolique, se superpose (avec des coefficients d'absorption plus faibles) à la fois, à la courbe de l'éther quinoïde (III) (3, *fig*. II) et à celle de l'éther de la forme lactoïde (II) (1, *fig*. II). *Les proportions respectives des formes présentes varient avec la nature du solvant: les solutions dans l'alcool contiennent environ* 140^{mol} *de la forme lactoïde incolore pour* 1^{mol} *de forme quinoïde*. Dans l'éther, il n'existe pratiquement que la forme incolore : la courbe de la solution éthérée de fluorescéine (2, *fig*. I) se superpose sensiblement à la courbe de l'éther lactoïde (1, *fig*. II). Du fait que les éthers quinoïdes de la fluorescéine et la résorcine benzéine, possèdent aux mêmes places, dans le spectre, des bandes superposables à celles de la fluorescéine libre, la formule ionoïde proposée par M. Wizinger (*Organische Farbstoffe*) semble difficile à maintenir.

B. En solution alcaline, la fluorescéine, l'éther quinoïde (III), la résorcine benzéine (IV) ont sensiblement les mêmes spectres, donc la même structure paraquinoïde. La présence du carboxyle ne modifie pas sensiblement l'absorption des deux premiers corps.

C. En solution chlorhydrique, la fluorescéine et ses éthers donnent des chlorhydrates qui ont des spectres semblables, et par suite possèdent une même structure; celle-ci ne peut être lactoïde puisque, d'une part, ils sont colorés dans le visible et que, d'autre part, le diéther lactoïde ne peut prendre cette forme; la formule orthoquinoïde à oxygène oxonium, par laquelle on représente ordinairement le chlorhydrate de fluorescéine, semble donc pouvoir leur être attribuée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshalogénation argentique des iodhydrines des α-cyclanediols*. Note de MM. **Marc Tiffeneau** et **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Béhal.

On sait que les halohydrines *cis* et *trans* dérivées des α-glycols cyclaniques se comportent différemment vis-à-vis des divers réactifs éliminateurs d'hydracides, notamment dans la déshalogénation magnésienne des chlor-

([2]) Fischer a isolé non « la forme lactoïde incolore de la fluorescéine libre, modification tant recherchée » (*Ber. d. Ch. Ges.*, 47, 1914, p. 1578), mais un produit d'addition, incolore, cristallisant d'une solution colorée de quinoléine ou de pyridine (trois mol. de solvant pour une de fluorescéine).

hydrines et dans la déshalogénation argentique des iodhydrines. Tandis que pour les *trans* halohydrines bisecondaires et aussi bien pour X = Cl ([1]), ([2]) que pour X = I ([3]), cette déshalogénation est accompagnée d'une migration du chaînon CH^2 voisin de l'hydroxyle, d'où formation d'aldéhydes avec raccourcissement du cycle (transposition semi-hydrobenzoïnique), il n'en est plus de même avec les chlorhydrines *cis* dont la déshalogénation s'effectue avec formation de cyclanones sans modification du cycle.

```
   CH² CH—CHO                     CH²  CH²                      CH²  CH²
CH²<      |        trans     CH²<          >CH OH    cis    CH²<          >CO
   CH² CH²         <——       CH²  CH X               ——>       CH²  CH²
                   (I a)        (I).                  (I b)
```

Dans le cas des halohydrines secondaires tertiaires, du moins pour les chlorhydrines et pour un radical substituant tel que CH^3 (II), on observe des différences analogues : en effet la déshalogénation magnésienne donne avec le dérivé *trans* l'acétylcyclopentane et avec le *cis* surtout la méthylcyclohexanone ([4]).

```
   CH² CH—CO—CH³                  CH²  CH²                           CH²  CH²
CH²<      |          trans   CH²<          >C(OH)—CH³    cis    CH²<          >CO
   CH² CH²           <——      CH²  CH Cl                 ——>       CH²  CH—CH³
   (II).             (II a)     (II).                   (II b)     (III).
```

Par contre, la *trans* iodhydrine correspondante, obtenue par addition de IOH sur le méthylcyclohexène, semble se comporter dans sa déshalogénation argentique ([5]) comme un *cis*. Pour expliquer cette anomalie, nous avons repris l'étude de cette iodhydrine et de diverses autres, et nous avons pu montrer que cette particularité s'explique par un mécanisme différent comportant la formation intermédiaire d'époxydes.

1° *Méthyl-1 iodo-2 cyclohexanol-1.* — La déshalogénation de cette iodhydrine fournit la méthylcyclohexanone accompagnée d'une petite quantité (10 pour 100) d'acétylcyclopentane, et nous avons pu montrer que cette formation de méthyl-2 cyclohexanone n'est pas primitive, mais qu'elle résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'époxyde initialement formé dans la réaction. Nous avons constaté, en effet, qu'en

---

([1]) Bedos, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 255.
([2]) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **3**, 1936, p. 1970.
([3]) Tiffeneau, *Comptes rendus*, **159**, 1914, p. 751.
([4]) Tiffeneau et Tchoubar, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 360.
([5]) Tiffeneau, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 1284.

déshalogénant par l'oxyde d'argent, on obtient l'époxyde (80 pour 100), accompagné de 10 pour 100 de glycol et de 5 pour 100 d'acétylcyclopentane et de méthyl-2 cyclohexanone, celle-ci provenant peut-être d'un peu de *cis* iodhydrine. D'autre part, en faisant agir NO^3H dilué sur l'époxyde à froid, il y a à la fois isomérisation en méthyl-2 cyclohexanone et hydratation en méthyl-2 cyclohexanediol-1-2, mais pas de formation d'acétylcyclopentane.

Ainsi, la formation prépondérante de méthylcyclohexanone résulte d'une réaction secondaire consistant en ce que l'époxyde initialement formé s'isomérise sous l'influence de l'acide nitrique qui a été libéré dans la réaction primaire.

2° *Éthyl-1 iodo-2 cyclohexanol.* — Cette iodhydrine provient de la fixation de IOH sur l'éthyl-1 cyclohexène; le nitrate d'argent la transforme surtout en ester nitrique du glycol correspondant et en époxyde que l'acide nitrique formé isomérise en éthyl-2 cyclohexanone et hydrate en *trans* éthyl-2 cyclohexanediol-1-2. Il y a, en outre, formation d'une petite quantité (10 à 15 pour 100) de propionylcyclopentane. On constate, d'autre part, qu'en faisant agir NO^3H dilué sur l'époxyde, il ne se forme pas de propionylcyclopentane, mais seulement l'éthyl-2 cyclohexanone et le *trans* éthyl-2 cyclohexanediol-1-2.

3° *Iodo-2 cyclopentanol-1.* — Cette iodhydrine, obtenue en fixant IOH sur le cyclopentène, se transforme presque intégralement par NO^3Ag en époxyde correspondant (3) qui s'hydrate, par NO^3H formé simultanément, en le glycol correspondant sans isomérisation en cyclopentanone, ni en cyclobutylformaldéhyde.

4° *Iodo-2 cyclohexanol-1 et méthyl-4-iodo-2 cyclohexanol-1.* — Ces deux iodhydrines qui proviennent de la fixation de IOH sur le cyclohexène et sur le méthyl-4 cyclohexène-1 sont, comme on le sait, transformées avec un rendement d'environ 30 pour 100, l'une en cyclopentylformaldéhyde (3), l'autre en méthyl-3 cyclopentylformalhéhyde (réaction I*a*) (3) (5), en même temps qu'il se forme par double réaction une quantité plus ou moins importante d'ester nitrique du glycol correspondant. Enfin nous avons observé la présence d'une quantité notable (20 à 40 pour 100) du glycol correspondant provenant, comme on l'a vérifié, de l'hydratation par l'acide nitrique de l'époxyde initialement formé, celui-ci étant obtenu presque exclusivement lorsqu'on fait agir Ag^2O sur l'iodhydrine.

Conclusions. — Dans la déshalogénation argentique des iodhydrines des *trans* cyclanediols-1-2, trois réactions peuvent s'accomplir simultanément. L'une, qui est souvent prépondérante, consiste dans la formation d'époxyde avec libération d'acide nitrique qui isomérise ce dernier en cyclanone et l'hydrate en glycol. L'autre, souvent très importante, sauf pour l'iodhydrine du cyclopentanediol-1-2, est une double réaction comportant la formation de IAg et d'ester nitrique du cyclanediol. La troisième, enfin, comporte l'élimination de IAg avec libération d'acide nitrique et formation d'aldéhyde (transposition semi-hydrobenzoïnique) ou de cétone (transposition semipinacolique) avec raccourcissement du cycle dans les deux cas.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylation et méthylation totale de l'α-d-tagatose.* Note de Mme Yvonne Khouvine et M. Yoshinori Tomoda, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons acétylé et méthylé l'α-*d*-tagatose pour en connaître la structure [1].

1. L'acétylation a été faite par les méthodes générales appliquées aux oses : action de l'anhydride acétique, à froid ou à chaud, en présence de pyridine ou de chlorure de zinc fondu.

Jusqu'ici, nous n'avons pu obtenir de dérivé cristallisé avec le chlorure de zinc, soit à 0°, soit à 50°. En revanche, avec la pyridine à — 5°, à 0° ou à 20-30°, nous avons obtenu un acétate cristallisé. Après recristallisation dans l'éther, l'analyse donne C, 48,92 %; H, 3,76 %; CH^3CO, 55,5 % (calculé pour un pentaacétyltagatose C, 49,2 %; H, 5,8 %; CH^3CO, 55,1 %).

Ce corps cristallisé est donc un pentaacétate de tagatose. Son point de fusion au bloc Maquenne est de + 132° et son pouvoir rotatoire $\alpha_{578}^{20} = + 20°,2$ dans $CHCl^3$ et — 25° dans CH^3OH. Il ne fixe pas d'hydrogène avec le nickel de Raney et son spectre dans l'ultra-violet n'a pas la bande caractéristique des cétones. On peut donc conclure qu'il a une structure cyclique et que, très probablement, c'est un α-*d*-pentaacétyltagatopyranose.

Les rendements à — 5° sont de 1g de pentaacétate pour 5g de tagatose et à 0° ou à 20-30°, de 9g pour 10g.

Nous n'avons pas encore pu faire cristalliser de tétraacétyltagatose.

2. La méthylation de l'α-*d*-méthyltagatoside par le sulfate de méthyle et la soude ne donne, avec de très mauvais rendements, qu'un sirop insuffisamment méthylé.

La méthylation par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent récemment préparé est beaucoup plus difficile que celle du sorbose, par exemple. Il est nécessaire de répéter une dizaine de fois les méthylations pour obtenir un taux de CH^3O presque théorique. C'est pourquoi les rendements ne sont que de 10g de pentaméthyltagatoside pour 25g de méthyltagatoside.

---

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 736.

Le pentaméthyltagatoside est un sirop très fluide, incolore, qui distille à 40° dans un vide de 10^{-4} mm. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_{578}^{20} = 21°,4$ dans CH^3OH.

L'analyse donne C, 52,2 %; H, 9,0 %; CH^3O, 59,8 %. (Calculé pour un pentaméthyltagatoside : C, 50,7 %; H, 8,7 %; CH^3O, 61,4 %). Son spectre Raman est sans bande dans la région caractéristique des liaisons carbone-oxygène. Sa densité à 19° est 1,1087, son indice de réfraction à 19°, 1,4460, et sa réfraction moléculaire

$$N_1 = \frac{M}{D} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 60,20.$$

Or, si l'on calcule la réfraction moléculaire pour un pentaméthyle cyclique (valeurs prises dans les tables d'Eisenlohr), on trouve $N_1 = 60,65$, ce qui, joint au spectre Raman, nous permet de dire que le pentaméthyltagatoside a une structure cyclique. De plus, il est vraisemblable que c'est un α-pentaméthyltagatopyranoside.

3. L'hydrolyse du pentaméthyltagatoside par HCl à 0,72 pour 100 se fait en 20 minutes au bain-marie bouillant. Après neutralisation par Ag^2CO^3, on fait passer H^2S et l'on extrait par le benzène. On fractionne dans un vide de 10^{-4} millimètre. Le sirop obtenu est assez épais, incolore et distille à + 52°. Son pouvoire rotatoire est $\alpha_{578} = -3°,4$ (CH^3OH) et son pouvoir réducteur est égal à 40 pour 100 de celui du tagatose. L'analyse donne : C, 50,44 %; H, 8.64 %. (Calculé pour un tétraméthyltagatose : C, 50,84 %; H, 8,47 %.) Ce sirop est donc du tétraméthyltagatose. Malheureusement nous n'en avons pas eu assez pour faire le spectre Raman et prendre la densité. Mais l'on sait qu'une hydrolyse comme celle que nous avons faite ne change pas la structure d'un ose pentaméthylé, et nous pouvons dire que ce méthyltagatose a également une structure cyclique, vraisemblablement pyranique et de la forme α du tagatose.

L'α*d*-tagatose, lui-même, serait donc un α*d*-tagatopyranose.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse partielle de la méthyl-cyclopenténolone du goudron de bois.* Note de MM. **Henry Gault** et **Jean Burkhard**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthyl-1 cyclopentène-1 ol-2 one-3 (I), isolée du goudron de bois par Meyerfeld et Ohlgart ([1]) et étudiée surtout par Rojahn et Rühl ([2]), a été obtenue synthétiquement par E. Urion ([3]), par déshydrogénation du divinylglycol, et, plus récemment, par J. Lichtenberger et G. Gabriel ([4]) à partir de l'éther méthyl-cyclopentanedione-dicarboxylique, produit de condensation de l'éther oxalique avec l'éther α-méthylglutarique.

Nous avons eu nous-mêmes, au début de cette année, l'occasion d'en faire une autre synthèse, dont l'exposé forme l'objet de cette Note, en prenant comme point de départ la méthyl-1 cyclopentanone-2 (III).

La méthyl-1 cyclopentanone-2, préparée à partir de l'éther adipique par la méthode classique de Bouveault en suivant les indications complémentaires de Cornubert ([5]), est chlorée soit par le chlore gazeux, soit par le chlore en solution dans le tétrachlorure de carbone. Quelles que soient les conditions d'illumination : lumière diffuse, lumière vive ou U. V., il se forme toujours, en proportions variables et à côté d'autres produits chlorés, de la dichloro-méthylcyclopentanone (II_1 ou II_2) qui, hydrolysée par l'eau à l'ébullition, se transforme en méthyl-1 cyclopentane-dione-2,3 identique à la méthylcyclopenténolone de Rojahn et Rühl (point de fusion du produit naturel, du produit synthétique et de leur mélange : 104°. Point de fusion de la phénylosazone du produit naturel, du produit synthétique et de leur mélange : 136°).

(I): CH^3–C; H^2C, C–OH; H^2C, CO

(II_1): CH^3–CH; H^2C, CO; H^2C, C Cl^2

(II_2): CH^3–CH; H^2C, CO; ClHC, CH Cl

(III): CH^3–CH; H^2C, CO; H^2C, CH^2

([1]) *Chem. Ztg.*, 36, 1912, p. 549.

([2]) *Arch. d. Pharm.*, 264, 1914, p. 211.

([3]) *Ann. de Chimie*, 1, 1934, p. 5.

([4]) *Bull. Soc. chim.*, P.-V., 15 octobre 1937, p. 17.

([5]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 47, 1930, p. 301.

Il est vraisemblable que la chloruration de la méthyl-cyclopentanone donne naissance, dans une première phase, à la monochloro-3 méthylcyclopentanone ([6]). Dans une deuxième phase, le deuxième atome de chlore s'introduit, soit en 3 soit en 4, avec formation de la dichloro-méthylcyclopentanone II_1 ou II_2 (Fraction E_{13} 90-95°). Nous pensons, en raison de ce point d'ébullition et des conditions mêmes de l'hydrolyse, que le dérivé dichloré formé est la dichloro-3, 3 méthyl-1 cyclopentanone-2 (II_1). Nous nous proposons de préciser ultérieurement ce point.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses effectuées avec le chlorure de paracyclohexylbenzyle*. Note de MM. **Daniel Bodroux** et **René Thomassin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chlorure de paracyclohexylbenzyle (4) $C^6H^{11}-C^6H^4-CH^2Cl$ (1), que l'on obtient avec un très bon rendement à partir du phénylcyclohexane par la méthode de Blanc, réagit facilement sur le magnésium en présence d'éther. En traitant l'organomagnésien qui prend ainsi naissance :

1° *Par l'oxygène*, nous avons obtenu l'alcool paracyclohexylbenzylique (F. 40°), (4) $C^6H^{11}-C^6H^4-CH^2OH$ (1), avec un rendement de 34 pour 100.

2° *Par l'anhydride carbonique*, nous avons obtenu l'acide paracyclohexylphénylacétique (F. 78°,5), (4) $C^6H^{11}-C^6H^4-CH^2-COOH$ (1), avec un rendement de 55 pour 100 en mettant en œuvre le gaz, et de 60 pour 100 en incorporant un excès de neige carbonique à la solution éthérée de l'organomagnésien.

Dans les opérations précédentes, à côté de l'alcool paracyclohexylbenzylique et de l'acide paracyclohexylphénylacétique nous avons trouvé du paracyclohexyltoluène provenant de l'organomagnésien n'ayant pas réagi, et du diparacyclohexyldibenzyle (F. 148°-149°) qui avait pris accessoirement naissance, avec un rendement de 17 pour 100 environ, de la façon suivante

$$2\,C^6H^{11}-C^6H^4-CH^2Cl+Mg$$
$$=Cl^2Mg+\underset{(4)}{C^6H^{11}}-C^6H^4-\underset{(1)}{CH^2}-\underset{(1)}{CH^2}-C^6H^4-\underset{(4)}{C^6H^{11}}.$$

L'action du chlorure de paracyclohexylbenzyle en solution éthérée sur le sodium nous a fourni ce carbure avec un rendement de 63 pour 100; il a fallu porter l'éther à l'ébullition pour amorçer l'attaque du métal.

([6]) M. Godchot et M. Mousseron, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 616.

MM. Braun, Irmisch et Nelles (¹) n'ont pu obtenir l'aldéhyde paracyclohexylbenzylique

$$\underset{(4)}{C^6H^{11}} - C^6H^4 - \underset{(1)}{CHO}$$

en appliquant au chlorure de paracyclohexylbenzyle la méthode de Grimaux et Lauth. Plus heureux que ces savants, nous avons préparé ce composé en employant comme agent d'oxydation soit une solution étendue de nitrate de cuivre (rendement 22 pour 100), soit une solution étendue de nitrate de plomb (rendement 35 pour 100). L'oxydation assez lente a été effectuée à la température d'ébullition de la solution aqueuse, celle-ci étant agitée mécaniquement pour émulsionner dans son sein le chlorure organique. L'opération terminée, l'aldéhyde a été isolée à l'état d'imine phénylée

$$C^6H^{11} - C^6H^4 - CH = N - C^6H^5.$$

Ce corps (F. 117°-118°) se forme très facilement par action de l'aniline sur le produit brut à la température ambiante. Par hydrolyse, il fournit l'aldéhyde paracyclohexylbenzylique (E. 158°-160° sous 10^{mm}).

Dans ces réactions oxydantes, en même temps que l'aldéhyde il s'est fait de l'acide paracyclohexylbenzoïque (F. 197°-198°) en quantité notable.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'orientation de certains halogénures alcalins par la calcite.* Note de M. **Louis Royer**, présentée par M. Charles Mauguin.

1. W. Heintze (¹) décrit des accolements réguliers de certains halogénures alcalins cubiques sur une face $p(100)$ de nitrate de sodium rhomboédrique ainsi qu'une orientation de NaBr et NaI par un clivage de calcite. Ces accolements se font suivant plusieurs lois.

Dans la position dite *à arêtes parallèles* (*Kantenstellung*) la face $p(100)$ de l'halogénure alcalin coïncide avec la face $p(100)$ du nitrate de sodium, et en plus la rangée [100] du sel cubique est parallèle soit à la rangée [100], soit à la rangée [010] du nitrate rhomboédrique. Dans l'orientation dite « en diagonale » (« Diagonalstellung »), c'est la face $b^1(110)$ du sel cubique qui coïncide avec la face $p(100)$ du nitrate de sodium et en plus la

(¹) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **66**, 1933, p. 1473.

(¹) *Zeitschrift für Kristallographie*, **97**, 1937, p. 241-251.

rangée [001] de l'halogénure alcalin est parallèle tantôt à la rangée [110], tantôt à la rangée [$\bar{1}$10] de la face $p(100)$ du nitrate de sodium.

2. En raison de l'importance que ces accolements peuvent présenter pour l'explication du phénomène de l'orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes, j'ai repris les expériences de Heintze en me plaçant dans des conditions expérimentales différentes.

En effet, pour éviter toute incertitude sur la nature des cristaux déposés j'ai fait tous les essais sur des clivages de calcite. J'ai déjà signalé [2] qu'une solution aqueuse de sels mouille mal ou ne mouille pas un clivage de calcite, mais que par contre on obtient un mouillage parfait avec une solution alcoolique. J'ai donc opéré de la manière suivante.

On prépare une solution alcoolique saturée à chaud du sel à étudier; on fait tomber une goutte de cette solution sur un clivage frais de calcite porté à une température voisine de 90°. On obtient ainsi des cristaux qui se déposent au contact même de la calcite et qui subissent le cas échéant son action orientante.

3. Dans ces conditions, j'ai constaté que la quasi-totalité des cristaux déposés de NaBr, NaI, KCl, KBr, RbCl, RbBr et KI sont orientés par la calcite de manière qu'une face du cube coïncide avec la face $p(100)$ de la calcite et qu'en plus une arête [100] du cube ait même direction que l'arête [100] ou [010] du rhomboèdre. D'où deux positions possibles et que l'on observe effectivement pour les cubes des halogénures alcalins. Ces deux positions sont tournées l'une par rapport à l'autre de 11°55′, différence entre les deux angles plans des faces $p(100)$ des halogénures (90°) et $p(100)$ de la calcite (101°55′).

Avec NaCl l'orientation est moins générale; beaucoup de cristaux se déposent en positions quelconques, mais le nombre de ceux qui sont orientés est suffisant pour que l'on soit assuré qu'il y a encore une action de la calcite sur les cristaux déposés de NaCl.

Les cristaux de NH^4I et RbI, par contre, ne sont plus orientés par la calcite.

En conclusion, parmi les halogénures alcalins, seuls NaBr, NaI, KCl, KBr, RbCl, RbBr et KI donnent sur un clivage de calcite une orientation dans la position *à arêtes parallèles*.

Contrairement aux observations de Heintze sur le nitrate de sodium, je

---

([2]) *Bulletin Soc. franç. de Minéralogie*, **51**, 1928, p. 22.

n'ai jamais constaté sur la calcite une orientation de ces halogénures alcalins suivant la position dite *en diagonale*, telle qu'elle est définie ci-dessus.

4. J'ai distingué ([5]) jusqu'ici deux types de groupements épitaxiques : des groupements épitaxiques tripériodiques dus à l'existence, dans les deux cristaux d'espèces différentes, de réseaux à trois paramètres indépendants quasi identiques et des groupements épitaxiques dipériodiques, déterminés par la quasi-identité d'un réseau plan seulement dans chacun des deux cristaux.

L'orientation des halogénures alcalins par la calcite ne saurait entrer dans le premier groupe, la symétrie de ces deux espèces étant différente.

Par contre il est possible que halogénures alcalins et calcite donnent des groupements du second type ; j'en ai mentionné un exemple précédemment ([1]). Mais, pour les accolements cités dans cette Note, on ne voit pas quelles pourraient être les deux mailles planes communes aux deux espèces.

En effet, il paraît difficile de considérer comme quasi identiques deux mailles planes présentant une différence d'angle de 11°55′, même si leurs paramètres sont voisins comme c'est le cas dans les exemples donnés ci-dessus.

Il existe bien dans le plan p (100) de la calcite une maille multiple à peu près carrée (angle 90°22′ ; côtés 15,69 Å et 16,05 Å) construite sur les rangées [100] et $[\bar{1}50]$; mais il me paraît peu probable que cette maille multiple détermine l'orientation signalée ci-dessus.

Il est donc fort possible que ces accolements appartiennent à un troisième type, nouveau, de groupements épitaxiques : ceux qui sont monopériodiques et dans lesquels la période commune aux deux espèces est linéaire et ne se rapporte qu'uniquement au paramètre d'une rangée, quasi identique dans les deux cristaux.

Cette interprétation est également celle adoptée par Heintze pour expliquer les accolements des halogénures alcalins sur le nitrate de sodium.

Les groupements épitaxiques monopériodiques signalés jusqu'ici sont encore peu nombreux ; certains semblent douteux ; il y a donc intérêt à en rechercher de nouveaux exemples.

([5]) *Bulletin Soc. franç. de Minéralogie*, 51, 1928, p. 151-154.

GÉOLOGIE. — *Les unités structurales et paléogéographiques entre Fez et Le Sebou (Maroc septentrional).* Note de M. **Jean Gubler**, présentée par M. Charles Jacob.

Des levés géologiques de détail exécutés au Nord de Fez, tout d'abord pour la Société chérifienne des Pétroles (1), m'ont permis de reconnaître deux complexes paléogéographiques et tectoniques principaux : l'unité du Bertal au Sud, et l'unité du Sebou au Nord. Du point de vue structural chacun de ces éléments se décompose en une suite soit d'anticlinaux et de synclinaux, soit d'écailles. L'unité du Bertal, la plus méridionale, débute aux abords de Fès par une ou plusieurs écailles qui chevauchent le Miocène autochtone d'une part et les plis parautochtones du Tratt et du Zalagh d'autre part.

L'unité du Sebou est fortement écaillée et chevauche celle du Bertal, le long d'une ligne que suit approximativement la piste qui du Sebou remonte vers Souk es Sebt. Elle passe ensuite au Nord de Souk es Sebt à Hajer Dezned et longe vers l'Est la plaine du Sebou. Des klippes de cette seconde unité flottent en avant sur les termes les plus élevés de l'unité du Bertal. Le Djebel Berkhat, à l'Est de Souk es Sebt, en est le témoin le plus important ; il montre un lambeau de Lutétien qui repose sur le Néogène inférieur du flanc septentrional de l'anticlinal du Bertal.

L'opposition de ces deux éléments est non seulement d'ordre tectonique mais aussi stratigraphique. Dans l'unité du Bertal, au Djebel Halloui, la meilleure coupe fait affleurer, à partir de l'Oued Bertal vers l'Ouest, la succession suivante :

a. Crétacé supérieur. — Les argiles schisteuses vertes sont attribuées à ce système plus par leur faciès que par leur microfaune, composée de Foraminifères arénacés assez pauvres et en général peu caractérisques ici.

b. L'Oligocène, dont la transgression est à peine marquée dans le paysage, mais que son faciès oppose au Crétacé sous-jacent, comprend des argiles grises ou vertes qui alternent avec des sables ou des grès glauconieux. Les petites Nummulites et les Lépidocyclines y sont localement abondantes. La couche de base peut être caractérisée par la fréquence de *Clavulina Szaboi,* espèce de l'Éocène et de l'Oligocène de Hongrie qui est associée à une abondante microfaune. Il faut rapporter à l'Oligocène supérieur les marnes blanches dans lesquelles les premières Miogypsines s'associent à

(1) Ces résultats sont publiés avec l'accord de M. Vigier, Directeur du B. R. P. M.

des Lépidocyclines (Néphrolepidines) et à de très nombreuses Amphistégines représentant une variété d'*Amphistegina Lessoni*. Le sommet de l'Oligocène montre une alternance de calcaires gréseux et de marnes.

c. L'Aquitanien, formé d'un complexe peu épais de marnes, d'abord sableuses, puis calcaires, repose en concordance parfaite sur l'Oligocène supérieur. Les marnes sont dépourvues de fossiles macroscopiques et toujours très pauvres en Foraminifères.

d. Burdigalien. — Les marnes blanches et dures du sommet de l'Aquitanien passent insensiblement aux marnes grises du Burdigalien où les Foraminifères du Néogène s'associent encore à certaines espèces ayant survécu à l'Oligocène, notamment à certaines Cristellaires, à des Anomalinidés et des Rotalidés.

e. Vindobonien. — Le faciès des argiles bleues et grises du Vindobonien est bien connu au Maroc septentrional. La microfaune, souvent abondante tant en individus qu'en espèces, permet de distinguer au moins deux niveaux dont la synchronisation à des distances plus grandes reste cependant encore à préciser

L'unité du Bertal montre donc une succession ininterrompue d'assises allant de l'Oligocène au Vindobonien moyen ou supérieur.

Il a été dit que l'unité du Sebou est fortement écaillée dans la région située immédiatement au Nord du Bertal. J'ai pu y reconnaître :

a. Le Trias, figuré par des dolomies et des lames de Gypse, accompagnées de roches éruptives basiques.

b. Le Lias, dont F. Daguin a signalé le premier la présence à Hajer Dezned où affleurent le Toarcien et l'Aalénien fossilifères.

c. Le Crétacé. — Les argiles schisteuses vertes et noires à Foraminifères arénacés du Crétacé sont parfois accompagnées d'argiles rouges ou grises contenant une riche microfaune où les Rosalines sont associées à d'autres formes typiquement crétacées.

d. Le Nummulitique. — Au Dj. Berkhat et à l'Est de Hajer Dezned l'Éocène moyen affleure sous son faciès habituel de calcaires marneux blancs à silex renfermant des Nummulites du groupe de *N. distans*.

En contact anormal avec ces assises lutétiennes se trouvent des marnes et des argiles tendres qui montrent une curieuse association de Foraminifères crétacés et nummulitiques. Or j'ai pu retrouver au Nord-Ouest de Hajer Dezned ces mêmes couches argileuses dans leur position normale, intercalées entre le Crétacé et le Lutétien. Il semble qu'en ce dernier point au moins, au Djebel Skrirat, l'Éocène inférieur existe dans une série continue allant du Crétacé supérieur au Lutétien et peut-être au Bartonien. Les termes les plus élevés de la série nummulitique n'apparaissent que plus au Nord.

Du Sud au Nord on rencontre donc sur une distance de 25^{km} et sur cette transversale de Fez :

1° *Le Bassin néogène de Fez* ;

2° *Les structures écaillées, parautochtones du Tratt et du Zalagh*, où la molasse burdigalienne est transgressive sur le Lias et le Jurassique;

3° *L'unité du Bertal*, qui est séparée des précédentes par un contact anormal, mais constituée elle-même de plis réguliers. L'Oligocène y est transgressif sur le Crétacé supérieur et diminue de puissance du Sud au Nord. Il passe verticalement sans lacune au Vindobonien. Cette unité ne comporte pas de surfaces de charriage visibles. Si elle chevauche tout entière les précédentes structures, la surface de décollement se situerait en profondeur sous son Crétacé supérieur ou plus bas encore;

4° *L'unité du Sebou*, où localement j'ai observé le passage normal du Crétacé supérieur au Nummulitique. Le chevauchement de cette unité sur celle du Bertal est visible sur plusieurs kilomètres.

GÉOLOGIE. — *Sur la Lias du Haut-Atlas oriental et des Hauts-Plateaux.* Note de M. **Georges Choubert**, présentée par M. Charles Jacob.

Cette région, qui a fait l'objet d'une description d'ensemble [1], offre des particularités stratigraphiques importantes.

Sur des schistes satinés stériles du Primaire, repose un complexe à dominante de marnes roses salifères dans l'Est, de marnes rouges sableuses dans l'Ouest, qui admet des coulées basaltiques souvent puissantes. Cet ensemble est provisoirement rapporté au Trias.

Au Lias se différencie une *fosse du Haut-Atlas* dont la limite Nord est marquée par un trait interrompu sur le schéma (*loc. cit.*, p. 607) et dont la limite Sud, comme M. Menchikoff l'a montré vers Bou Anane, formait le rivage du continent saharien. A l'Est du méridien de Talsint, cette fosse se divise en deux diverticules, celui de Talsint au Nord, celui des Beni Bassia au Sud, séparés par le seuil de Aït Yacoub. La fosse de Talsint s'étend jusqu'aux djebels Mechkakour et Djellalib. La fosse de Beni Bassia, plus réduite, inscrit sa terminaison orientale dans le Primaire de Aïn Chaïr. Le seuil de Aït Yacoub s'ébauche au Sud de Talsint, s'élargit vers l'Est et ses faciès peu profonds amorcent dès le méridien du djebel Djellalib le régime des Hauts-Plateaux.

Dans la *fosse du Haut-Atlas*, le Lias débute par des calcaires noirs

(1) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 606.

massifs stériles, attribués au Sinémurien, par analogie avec ceux de Bou Anane (Menchikoff).

Le *Lias moyen* de la Fosse de Talsint (100 à 500^m) se présente sous trois faciès : *a*. des alternances de calcaires noirs lités et de marnes blanches ou roses à *Emaciaticeras zancleanum*; *b*. de grandes lentilles de calcaires massifs s'y individualisent, grossièrement allongées Est-Ouest. A la limite des deux faciès abondent des Brachiopodes domériens et *Myocidaris Dubari* (Sud de Talsint); *c*. ces deux formations intriquées sont suivies de calcaires gris lités interstratifiés avec des marnes. Stérile ou pauvre en fossiles à l'Ouest, cette dernière série, *c*, s'enrichit vers l'Est et passe au Djebel Sebkha à un faciès *ammonitico rosso* domérien à *Hildoceratoïdes Normannianum*, *H. Portisi*, etc.

Dans la région de Aït Yacoub, le Lias moyen est réduit à une faible puissance (anticlinal d'Aït Yacoub, abords de Beni Tadjit) et admet des faciès zoogènes (Bou Dahar). Vers l'Ouest, il montre un grand développement de calcaire massif (Bou Aghousse). Il en est de même vers l'Est, où ce calcaire est surmonté par des assises domériennes à faciès *ammonitico rosso* (Dj. Hallouf-Kebir, Dj. Debaa) à *Coeloceras psilloceroides*, *C. colubriforme*, *Hildoceratoides Normannianum*, etc. Plus à l'Est encore, ces faciès disparaissent et l'on passe aux calcaires massifs monotones du Lias moyen des Hauts-Plateaux.

Au Lias moyen, la fosse de Beni Bassia, limitée au Nord (Bou Dahar) par les calcaires récifaux très fossilifères découverts par M. Menchikoff, comporte en son centre une puissante série de calcaires lités à Ammonites où s'observent les variations de faciès signalées dans la fosse de Talsint, sauf le faciès *ammonitico rosso* qui est absent.

Le Lias supérieur (350^m) est représenté par des marnes vertes du Toarcien et grises ou gris-bleu de l'Aalénien. Les riches faunes qu'elles ont fournies révèlent la présence des trois zones du Toarcien. L'Aalénien est complet, très riche dès la zone à *Dumortieria Levesquei* et comportant *Hammatoceras Sieboldi*, *H. tenuinsigne*, *Zurcheria pugnax*, *Tmetoceras scissum*, *Erycites fallax*, etc. A ces formes s'ajoute, dans la fosse de Talsint, une extrême abondance de *Phylloceras* et de *Lytoceras*, dont la prédominance numérique durera jusqu'au Bajocien.

Cette série marneuse admet à différents niveaux des accidents de calcaires noirs lités. Un premier calcaire, toarcien, s'observe à l'Ouest de Talsint. D'autres calcaires apparaissent dans la fosse de Talsint, à la partie supérieure de l'Aalénien et se continuent jusque dans le Bajocien à *Emileia*

Sauzei. Puis ils perdent peu à peu leurs Ammonites et se chargent de *Cancellophycus*. Ils atteignent 3 à 500^m.

Dans la fosse de Beni Bassia, des calcaires noirs lités se trouvent vers le haut de l'Aalénien dont le sommet, daté par *Lioceras plicatellum*, est toutefois de nouveau marneux. Le Lias supérieur puissant de 200^m s'amincit vers l'Ouest, s'interrompt dans les environs de Beni Tadjit (bordure du Bou Dahar) pour reprendre ensuite son ampleur normale. Il se continue tout en conservant l'accident calcaire de l'Aalénien jusqu'au delà d'Atchana.

Selon le seuil de Aït Yacoub, où manquent ces calcaires lités, le passage du Lias supérieur au Bajocien est insensible. Vers l'Est du seuil, le Lias supérieur disparaît progressivement et au dj. Djellalib commence le régime des Hauts-Plateaux avec, semble-t-il, superposition directe du calcaire bajocien au calcaire domérien.

Ce régime se retrouve dans les Hauts-Plateaux du Nord de Matarka. Vers la Daya Nefouikha (Guelb et Gemh) entre les deux masses calcaires apparaissent des couches rouges qui se développent plus au Nord au Dj. Nador. Cette intercalation entre les deux séries calcaires détermine une falaise surbaissée séparant les Hauts-Plateaux orientaux liasiques des Hauts-Plateaux occidentaux bajociens. Les mêmes marnes rouges accompagnées de quelques couches de marnes grises prennent de l'importance dans la falaise de Debdou, étudiée par M. Russo et la divisent en deux parties : calcaires domériens à grands Térébratules et Polypiers du Lias à la base et calcaires bajociens à Lamellibranches et rares lits à entroques au sommet.

GÉOLOGIE. — *Le système Tarkwaïen dans l'Ex-Haute-Volta*. Note de M. **Jean Sagatzky**, présentée par M. Charles Jacob.

L'assimilation au Tarkwaïen du groupe arénacé que j'ai signalée dès 1931 dans l'Ex-Haute-Volta a été confirmée en 1935 par M. Junner, directeur du Service géologique du Gold Coast, lors d'une visite en territoire français.

Mes recherches de 1931 à 1937 m'ont permis de découvrir le groupe Tarkwaïen à l'intérieur de trois zones schisteuses orientées Nord-Nord-Est ou Nord-Est et situées entre 0 et 4° de longitude ouest de Greenwich et entre 10 et 12° de latitude nord. Ces zones forment :

1° le bassin allongé et assez continu de Safanê-Kampti;

2° le bassin assez étroit et discontinu de Gora-Talkpolé;

3° le bassin étroit de Youga.

A ce jour, trois niveaux du système du Gold Coast ont pu être identifiés en Ex-Haute-Volta. Ce sont, de haut en bas :

1, Huni Sandstones; 2, Banket Series; 3, Kawere conglomerate.

Leurs caractéristiques sont les suivantes :

1. *Huni Sandstones.* — Ils apparaissent dans les parties basses du relief actuel en bancs, parfois fortement relevés, diaclassés, généralement cachés par la latérite ou les éluvions récentes.

Ce niveau est représenté par les *quartzites feldspathiques épidotisés.* La roche de couleur verdâtre est le plus souvent à grain fin. Elle contient des galets de quartz relativement peu abondants et de petite dimension. Des galets de schistes métamorphiques, de roches acides ou basiques y sont plus rares. Le ciment est essentiellement quartzo-phylliteux à quartz cataclastique, épidote et chlorite abondants et à feldspaths séricitisés (microcline, oligoclase acide).

Ce niveau caractérise les environs de Loropeni; des affleurements ont été également remarqués à Foutara, à Payalo, à Yehoun.

2. *Banket Series.* — Elle apparaît souvent sous forme de petites collines à sommet pointu (Kopoye, Foutara, etc.).

a. Le système entier est caractérisé par une *arkose conglomératique,* souvent schisteuse, de couleur grise ou gris violacé. Le ciment est quartzo-sériciteux avec de très rares feldspaths séricitisés déterminables (microcline, oligoclase acide), dont il ne reste souvent que des épigénies en séricite. La magnétite se présente en grains fins, localement en veines (Kopoya).

Les galets de quartz sont parfois très abondants. Les éléments des autres roches sont plus rares. Localement le quartz des galets peut être remplacé par un quartzite rose violacé (Tankpolé).

Ce niveau se développe surtout dans la région de Safanê Kampti. Des affleurements isolés ont été retrouvés à Irino, à Dan, etc.

b. Les *quartzites violacés arkosiques* (Sud de Nabéré, Vouko, Tankpolé, etc.) font partie de cette série. Ils sont affectés de pendages faibles ou moyens (au Sud de Nabéré), plus forts près de Vouko. Ces roches dures, imprégnées de fer, comprennent à peu près les mêmes éléments que les quartzites de Huni.

c. Un faciès particulier ressemblant un peu au *Banket* type apparaît près de Safanê. C'est un conglomérat à galets de quartz abondants et à ciment très quartzeux, légèrement translucide.

3. *Kawere conglomerate.* — Il a été identifié à Songo et près de Vouko, où il apparaît dans la plaine.

Ce conglomérat métamorphisé, à rares galets de quartz, à galets nombreux de roches basiques ou acides souvent déterminables, présente une pâte quartzeuse riche en épidote et chlorite avec grains de magnétite.

Le système Tarkwaïen repose sur les formations redressées du Birrimien. Ses limites sont encore à préciser par suite d'incertitudes sur l'âge de certains schistes de l'Ex-Haute-Volta, sur l'origine de certains conglomérats métamorphisés et du fait d'une importante couverture latéritique ou éluvionnaire récente.

Bien que le contact entre le Tarkwaïen et le système des grès horizontaux n'ait jamais été vu, il paraît certain que le Tarkwaïen leur est antérieur.

Ce groupe essentiellement arénacé porte des traces de métamorphisme à basse température et à basse pression (épizone). Les actions dynamiques ont partout relevé la série du Banket et l'ont fortement laminée près de Kopoya-Boni.

Les mouvements tectoniques de l'époque tarkwaïenne laissent entrevoir la possibilité d'épanchements éruptifs et volcaniques post-tarkwaïens.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Les évanouissements brusques des ondes radioélectriques, leurs relations avec les phénomènes magnétiques et solaires.* Note de MM. **Raymond Jouaust**, **Robert Bureau** et **Louis Éblé**, présentée par M. Charles Maurain.

Nous avons continué l'étude des évanouissements brusques des ondes radioélectriques courtes que nous avions signalés (1). Cette étude a porté sur les évanouissements relevés du 1er octobre 1936 au 1er octobre 1937 par les Administrations et Compagnies françaises assurant des liaisons radiotélégraphiques.

Le nombre de ces évanouissements a été de 76. Leur nombre mensuel a été maximum en juillet (17), aucun n'ayant été relevé en mars. Pour l'étude des phénomènes magnétiques, nous avons utilisé les enregistrements de l'Institut de Physique du Globe, ainsi que des renseignements fournis par M. La Cour, directeur de l'Institut Météorologique de Copenhague.

Dans vingt des cas envisagés, l'état d'agitation magnétique ne permet-

(1) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1534-1536.

tait pas d'apprécier si une perturbation magnétique avait accompagné l'évanouissement. Pour les 58 cas restant, nous avons constaté que pour 41 d'entre eux une petite perturbation magnétique se produisait exactement à la même heure que l'évanouissement, l'existence de cette perturbation était douteuse dans trois autres cas.

Il convient de noter que chaque fois que l'évanouissement se produisait simultanément sur les liaisons transatlantiques et sur celles avec l'Extrême-Orient, il y avait perturbation magnétique.

Il nous a été possible de savoir que, pour l'un des 14 évanouissements n'ayant donné lieu à aucune manifestation magnétique en Europe, la perturbation avait été constatée aux États-Unis. Dans trois autres cas l'évanouissement s'était produit sur les liaisons avec l'Extrême-Orient vers 4 heures du matin, c'est-à-dire à un moment où le trajet des ondes était nocturne en Europe et où par conséquent la modification de l'ionosphère due à l'action solaire ne pouvait se produire que loin des observatoires dont nous utilisons les enregistrements.

Utilisant les *Character Figures of Solar Phenomena* que publie l'Observatoire de Zurich et des renseignements complémentaires dus à M. d'Azambuja, nous avons cherché si des éruptions chromosphériques s'étaient produites à l'heure des évanouissements. Pour 26 d'entre eux, le soleil n'était pas en observation au moment du phénomène. Quarante et un des cinquante-deux autres étaient accompagnés d'une éruption.

Dans le même ordre d'idées, nous avons pu comparer les heures des éruptions observées en octobre 1937 par l'Observatoire de Canbera (Australie) et celles des évanouissements relevés par l'Administration des Télégraphes japonais, évanouissements qu'elle mentionne dans ses télégrammes journaliers de géophysique. Sur 15 évanouissements, 8 étaient accompagnés d'éruptions.

Il semble bien qu'on puisse déduire des résultats ci-dessus que ce sont les éruptions chromosphériques qui provoquent les évanouissements brusques et qu'elles provoquent aussi de petites pertubations magnétiques locales, d'un caractère bien différent de celui des orages magnétiques.

ALGOLOGIE. — *Sur la présence de pyrénoïdes chez quelques Vauchéries.* Note (¹) de M. **Pierre Dangeard**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Parmi les Algues Siphonées, les Vauchéries sont considérées comme ayant des chloroplastes dépourvus de pyrénoïdes; ce caractère, joint à l'absence d'amidon, leur donne une place à part dans les Chlorophycées. C'est pourquoi nous avons éprouvé quelque surprise en observant récemment la présence de pyrénoïdes dans au moins deux espèces. L'une de celles-ci a été récoltée sur les quais de la Garonne, à Bordeaux même, où elle vit à un niveau élevé, tantôt émergée, tantôt immergée suivant l'heure de la marée. Les filaments sont fins (diamètre 30-40 μ), très sensibles à la lumière avec phototropisme positif; les chloroplastes (*fig.* A) ont un contour général fusiforme ou losangique; ils possèdent un pyrénoïde globuleux nettement délimité, disposé latéralement. L'eau iodo-iodurée fait apparaître en brun foncé une substance localisée autour des pyrénoïdes, eux-mêmes colorés en brun pâle : cette substance pourrait être hydrocarbonée et voisine de l'amidon. Cette *Vaucheria*, en culture, peut former des aplanospores aussi bien sur les filaments émergés (*fig.* G) que sur les filaments dans l'eau (*fig.* F); d'autre part on obtient facilement le développement des organes sexués, oogones et anthéridies, qui ne sont jamais côte à côte, mais toujours sur des filaments distincts : l'espèce semble donc dioïque, fait rare chez les *Vaucheria*. Les oogones (*fig.* B, C) se forment sur de petits rameaux latéraux s'isolant à la base par une cloison et dont la partie terminale se renfle en massue pour donner une oospore sphérique ou ovalaire colorée en vert foncé (*fig.* C). Les anthéridies dressées ou légèrement courbées, sur de petits rameaux, possèdent une cellule vide à la base; elles s'ouvrent à l'extrémité ou par plusieurs orifices latéraux (*fig.* D, E).

Les caractères de la *Vaucheria* garonnaise permettent de la rapprocher du *V. sphærospora* Nordstedt, dont il existe une variété *dioïca* Rosenvinge. Cependant on notera que le *V. sphærospora* est donné comme une espèce franchement marine, de même que sa variété et que la formation d'aplanospores n'a pas été constatée.

(¹) Séance du 13 décembre 1937.

Nous avons récolté ultérieurement dans un petit affluent de la Garonne, à Gradignan, près de Bordeaux, une *Vaucheria* à filaments un peu plus gros

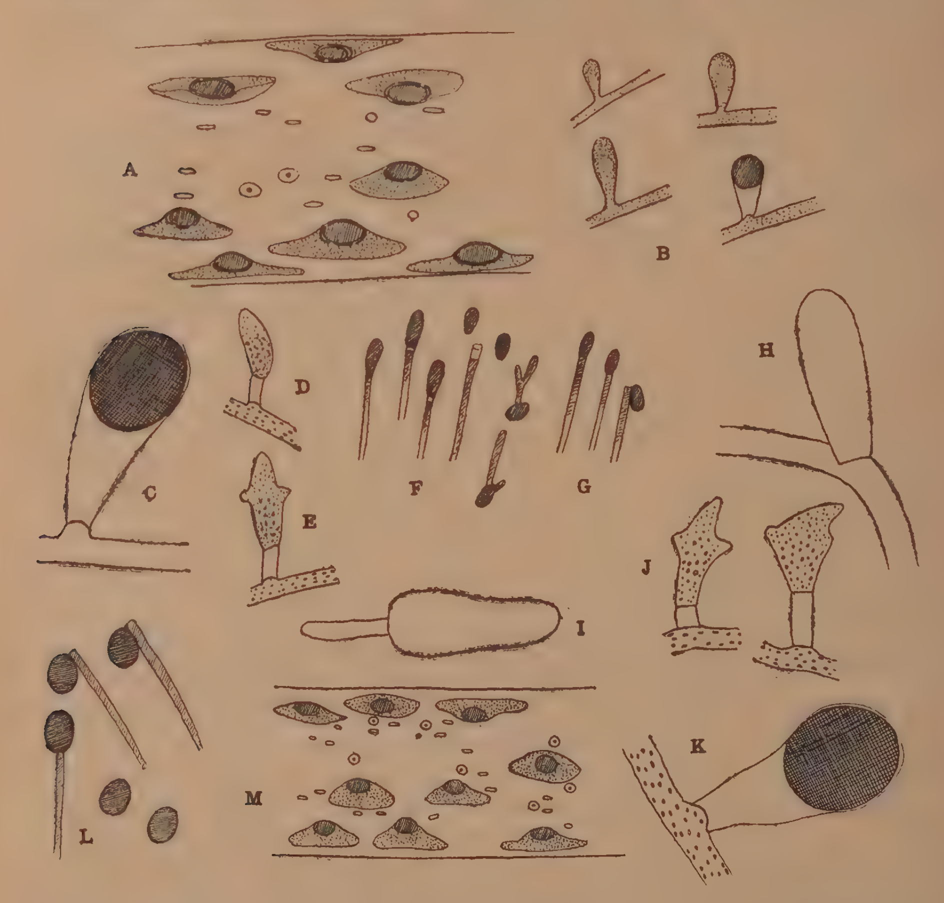


Fig. A-G. — *Vaucheria sphærospora* Nordst. var. *dioica* Rosenv. A, portion d'un siphon montrant des chloroplastes pourvus de pyrénoides × 1000; B, différents stades du développement de l'oogone × 40; C. oogone mûr × 100; D, E, anthéridies × 100; F, formation d'aplanospores sur des filaments immergés; G, même formation sur des filaments aériens × 15; H-K, *Vaucheria* de Gradignan; H, formation d'une aplanospore latérale; I, aplanospore germant × 100; J, anthéridies × 100; K, oogone × 100. Fig. L-M. — *Vaucheria* sp. de la Teste; L, formation d'aplanospores sur les filaments aériens × 30; M, portion d'un siphon avec des chloroplastes pyrénigères × 1000.

(jusqu'à 50 μ de diamètre), dont les chloroplastes sont aussi pyrénigères et qui forment des oogones et des anthéridies à peu près semblables à ceux de

la station précédente, quoique plus gros (*fig.* J). La *Vaucheria* de Gradignan présente cependant un caractère, qui jusqu'ici paraît original, dans une formation d'aplanospores cylindriques allongés, aux dépens d'un rameau latéral (*fig.* H, T) et sur une sorte de genou formé par le filament.

Sur les bords de la Seine, enfin, dans la traversée de Paris, sur les quais, à la surface de l'eau ou légèrement au-dessous, vit une *Vaucheria* si abondante que ses coussinets vert sombre forment un niveau algal très net. Or cette *Vaucheria* est pourvue de pyrénoïdes et elle semble voisine de l'espèce bordelaise; les filaments sont cependant légèrement plus gros (40μ en moyenne), et jusqu'à présent elle n'a développé que des oogones en massue et des aplanospores.

Toutes ces Vauchéries ne sont probablement que des variétés fluviatiles et franchement d'eau douce du *V. sphærospora*. Au contraire, près d'Arcachon, à la Teste et à l'embouchure de la Leyre, près d'Audenge, vit, en milieu saumâtre, une espèce certainement différente, à filaments plus fins (25-30$^{\mu}$), chez laquelle nous n'avons pu observer jusqu'ici que la formation d'aplanospores sur les filaments aériens (*fig.* L). Les chloroplastes étant également du type pyrénigère (*fig.* M), l'apparition d'organes sexués serait très intéressante à observer.

En résumé, par conséquent, plusieurs Vauchéries d'eau douce ou d'eau saumâtre se distinguent par des chloroplastes pourvus de pyrénoïdes, par leur reproduction sexuée particulière et la fréquence des aplanospores comme moyen de reproduction asexuée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un holodiglucoside nouveau retiré du sophoraflavonoloside.* Note de MM. **Jacques Rabaté** et **Jean Dussy**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons montré [1] comment il est possible d'extraire des fruits verts de *Sophora Japonica* (L.) un hétéroside, le sophoraflavonoloside [2] dont l'hydrolyse totale par les acides fournit deux molécules de glucose et une molécule de kaempferol. L'hydrolyse partielle de cet hétéroside par l'acide sulfurique à 2 pour 1000 à ébullition pendant 1 heure donne

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1117.

(2) Nous examinerons dans un autre mémoire les rapports du sophora-flavonoloside avec le kaempferoside, retiré du Séné par Tutin (*Journ. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 2006).

également naissance à une molécule de kaempférol, mais les deux oses ne sont pas séparés pendant le traitement et restent unis sous forme d'un holodiglucoside nouveau, le sophorose.

Préparation. — La préparation de cet holodiglucoside est très simple : $0^g,50$ d'hétéroside pur sont dissous à l'ébullition dans 50^{cm^3} d'acide sulfurique à 2 p. 1000. Après quelques minutes on voit apparaître des cristaux de kaempférol. L'ébullition est maintenue pendant 1 heure. Le mélange est abandonné au frais pendant 6 heures, puis il est filtré pour séparer le kaempférol. La solution acide est alors neutralisée exactement par l'eau de baryte à l'ébullition, filtrée après refroidissement, puis évaporée à sec dans le vide. L'extrait obtenu est dissous dans $0^{cm^3},5$ d'eau et additionné de 10^{cm^3} d'alcool à 95°. La solution filtrée ne tarde pas à abandonner de fines aiguilles du diholoside que nous allons étudier. Une purification n'élève pas le point de fusion.

Propriétés physiques. — Le sophorose forme des aiguilles incolores, sans odeur, de saveur amère, sucrée. Il fond au bloc Maquenne à + 195° — 196°. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool fort, insoluble dans l'éther. Les solutions aqueuses présentent le phénomène de mutarotation. Trois minutes après la dissolution le pouvoir rotatoire est de

$$(\alpha)_D^{20} = +34° (\alpha = +42' ; p = 0,103 ; l = 2 ; v = 10).$$

Après une demi-heure, $(\alpha)_D^{20} = +25° (\alpha = +32')$. Le pouvoir rotatoire stable est de $(\alpha)_D^{20} = 22° (\alpha = +28')$. Le pouvoir rotatoire initial serait de + 37°. Le diholoside a donc été obtenu sous la forme α à haut pouvoir rotatoire.

Propriétés chimiques. — *Pouvoir réducteur.* — Le sophorose est réducteur. Le dosage, effectué selon la méthode de M. Gabriel Bertrand, montre qu'un gramme réduit comme $0^g,39$ de glucose. Il est donc probable qu'une des fonctions aldéhydiques est libre, l'autre étant bloquée sous forme de liaison holosidique.

D'ailleurs l'oxydation par l'iode en présence de CO^3Na^2, selon la technique de M. J. Bougault [3], nous démontre clairement la présence d'une seule fonction aldéhydique libre et nous permet de calculer le poids moléculaire, qui est trouvé de 355. L'analyse élémentaire conduit à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}.H^2O$ (P. M. 360).

Hydrolyse sulfurique. — L'hydrolyse a été effectuée au bain-marie

---

[3] *Journ. Pharm. Chim.*, 7e série, 6, 1917, p. 33-97 et 713.

bouillant en tube scellé : $0^g,103$ de produit sont dissous dans 20^{cm^3} d'acide sulfurique à 1,5 pour 100. Après 2^h30^m de chauffe, l'hydrolyse est terminée. Le dosage du sucre réducteur indique la formation de $0^g,103$ de sucre réducteur exprimé en glucose. Le pouvoir rotatoire de cet ose est voisin de + 52°. Le liquide hydrolysé fournit une osazone cristallisée en branches de genêt, très peu soluble dans l'alcool méthylique froid, qui fond à 229°; c'est la glucosazone.

L'équation de l'hydrolyse est

$$C^{12}H^{22}O^{11}.H^2O = 2(C^6H^{12}O^6) \quad \text{(glucose)}.$$

Hydrolyse fermentaire. — L'émulsine hydrolyse facilement cette holodiglucoside : $0^g,20$ de produit sont dissous dans 20^{cm^3} d'eau toluénée. On ajoute $0^g,10$ d'émulsine. Après 5 jours, la solution renferme $0^g,195$ de sucre réducteur exprimé en glucose et le pouvoir rotatoire de ce sucre est voisin de + 52°. La liaison holosidique est donc probablement une liaison β.

Dosage d'acétyle. — Le dosage des groupements hydroxyles acétylables a été effectué selon la méthode de M. Delaby ([4]) et Mlle Breugnot, appliquée par nous au dosage des glucides.

Le diholoside renferme 8 OH acétylables. Le dérivé acétylé a pu être retiré, après le dosage, à l'état cristallisé.

Conclusions. — Le sophorose, holodiglucoside réducteur, a été obtenu à l'état cristallisé sous la forme α. La liaison holosidique est une liaison β. Il cristallise avec une molécule d'eau et sa forme brute est $C^{12}H^{22}O^{11}.H^2O$. Il renferme 8 hydroxyles acétylables. Il est hydrolysable par les acides dilués à chaud et par l'émulsine en fournissant du *d*-glucose.

Par ses constantes physiques, il diffère du gentiobiose et du cellobiose. Son étude est poursuivie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'amygdonitrileglucoside dans le genre* Cotoneaster *et quelques autres Rosacées.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En 1935, j'ai extrait l'amygdonitrileglucoside d'une vingtaine d'espèces de *Cotoneaster* ([1]).

J'ai continué cette étude en appliquant la méthode décrite précé-

([4]) J. Rabaté, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 2112.

([1]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 352.

demment ([2]). Des essais biochimiques avec dosages d'acide cyanhydrique et des épuisements à l'éther nous ont permis de conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside dans toutes les Rosacées à acide cyanhydrique examinées.

Au cours de ces recherches, l'amygdonitrileglucoside a été extrait à l'état pur et cristallisé des plantes suivantes :

Amelanchier alnifolia Nutt. (rameaux); *A. botryapium* Bockh. (rameaux); *A. oligocarpa* Rœm (rameaux).

Cotoneaster bacillaris Wall. (fruits); *C. buxifolia* Wall. (rameaux avec feuilles); *C. Francheti* D. Bois (rameaux); *C. frigida* Wall. (rameaux avec feuilles, fruits); *C. Henryana* Rehd. et Wils. (fruits); *C. integerrima* Medic. (rameaux); *C. lactea* Auct. (rameaux); *C. rotundifolia* Wall. (rameaux avec feuilles, fruits); *C. salicifolia* Franch. (fruits); *C. thymæfolia* Baker (rameaux avec feuilles); *C. Wheleri* Hort. (rameaux avec feuilles).

Cydonia japonica Pers. (rameaux avec bourgeons); *C. Maulei* T. Moore (= *Chænomeles Maulei* Lavall) (rameaux avec feuilles).

Persica Davidiana Franch. (feuilles).

Pirus aucuparia Gärtn. (= *Sorbus aucuparia* L.) (rameaux).

Prunus acuminata Hook. (rameaux avec bourgeons, fleurs); *P. laurocerasus* L. var. *camelliæfolia* (feuilles); *P. laurocerasus* L. var. *shipkænsis Zabeliana* (feuilles); *P. myrobalana* Loisel (= *P. cerasifera* Ehrh.) var. *versicolor* (rameaux); *P. nana* Stokes (= *Amygdalus nana* L.) (rameaux avec bourgeons).

Dans les fruits de Cotoneaster renfermant de l'amygdonitrileglucoside, celui-ci était localisé uniquement dans la pulpe; la graine était exempte d'acide cyanhydrique.

En 1932, J. Rabaté avait déjà extrait l'amygdonitrileglucoside du *Persica vulgaris*, voisin du *Persica Davidiana* ([3]). La méthode biochimique appliquée aux écorces de *Pirus aucuparia* par L. Rosenthaler, en 1925, lui avait fourni l'indice de réduction enzymolytique de l'amygdonitrileglucoside, ce qui lui avait permis de penser à la présence de cet hétéroside dans cette plante ([4]).

La quantité d'acide cyanhydrique renfermée dans l'*Amygdolus nana* var. *Gessleriana* et le *Prunus Pissardii* Carr. (= *P. cerasifera* var. *Pissardii*),

---

([2]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2120.

([3]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 15, 1933, p. 385.

([4]) *Arch. Pharm.*, 263, 1925, p. 561.

(rameaux avec bourgeons) était trop faible pour nous permettre d'extraire l'amygdonitrileglucoside cristallisé ; nous avons seulement obtenu un produit amorphe qui, soumis à la méthode biochimique, nous a fourni le rapport glucose/HCN et l'indice correspondant à l'amygdonitrileglucoside. Il en a été de même pour le *Cotoneaster glaucophylla* Franch. (rameaux avec feuilles) dont je n'ai pas pu me procurer une quantité suffisante.

En outre, la méthode biochimique m'a donné le rapport glucose/HCN et l'indice correspondant à l'amygdonitrileglucoside dans les plantes suivantes :

Amelanchier botryapium (jeunes fruits) ; *Cotoneaster buxifolia* (fruits) ; *C. Dielsiana* Pritz. (fruits) ; *C. lactea* (fruits) ; *Pirus aucuparia* (feuilles) ; *P. aucuparia* var. *americana* (rameaux, feuilles); *Prunus laurocerasus* (pédoncules floraux, fleurs, jeunes fruits).

Dans quelques cas, un rapport glucose/HCN supérieur à 6,6 nous a indiqué la coexistence d'autres hétérosides. Dans l'*Amelanchier alnifolia* (rameaux avec feuilles) et l'*A. botryapium* (rameaux, feuilles), l'indice obtenu est faible, ce qui nous fait penser à la présence de picéoside, déjà extrait par J. Rabaté d'une espèce voisine, l'*A. vulgaris* Mœnch ([5]).

De nombreux travaux ont montré la présence d'amygdaloside dans les graines de Rosacées. Nous avons cherché si cet hétéroside ne serait pas accompagné d'amygdonitrileglucoside. Pour cela, nous avons appliqué notre méthode d'épuisement à l'éther aux graines de *Prunus amygdalus* Stokes var. *amara*, *P. armeniaca* L., *P. cerasifera*, *P. laurocerasus* L. dans lesquelles la présence de l'amygdaloside est connue. Nous n'avons pas pu en retirer l'amygdonitrileglucoside ; des essais biochimiques effectués sur les extraits éthérés obtenus après épuisement ont confirmé que ceux-ci n'en renfermaient pas.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble donc que, chez les Rosacées (Amygdalées et Pomacées), l'amygdonitrileglucoside se trouve dans tous les organes à l'exception des graines. L'amygdaloside se trouve essentiellement, sinon uniquement dans les graines.

([5]) M. Bridel, G. Charaux et J. Rabaté, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 10, 1928, p. 1111.

GÉNÉTIQUE. — *Sur les qualités boulangères des* Triticum, *des* Ægilops *et de leurs hybrides*. Note [1] de M. **Émile Miège**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Nous avons fait connaître [2] la composition chimique des grains et de la farine de diverses espèces et variétés d'*Ægilops* récoltées en plusieurs stations, celle de *Triticum vulgare* H. et de *Trit. durum* Desf., ainsi que celle des hybrides (F. 3 et F. 4) de ces deux blés et d'*Æ. ovata*, var. *nigra*. Cette étude a été complétée par celle des qualités boulangères des mêmes échantillons et nous donnons ci-dessous les résultats obtenus à l'extensimètre Chopin (modèle réduit) et à la panification.

1. *Valeurs extensimétriques.* — *a.* Tous les *Ægilops* ont une teneur en gluten élevée (17,25 à 21,5 pour 100) qui, en dépit de ses variations spécifiques et géographiques, est toujours beaucoup plus forte que celle des *Triticum* (8 à 12,5). Les caractères extensimétriques des pâtes qu'ils fournissent subissent des fluctuations assez larges, surtout pour le (W) (183-292) qui, toutefois, est généralement plus faible que dans les blés (228-363), ainsi que l'élasticité (G), alors que la ténacité (P) est à peu près égale dans les deux genres.

b. Les caractères extensimétriques se comportent, dans les hybrides, comme la composition chimique, c'est-à-dire que le taux de gluten est dominant et beaucoup plus près d'*Ægilops* que de *Triticum;* l'humidité et l'élasticité sont transgressives et plus élevées que dans chacun des parents, dont, par contre, la ténacité (P) et le (W) demeurent supérieurs. On retrouve également les différences qui séparaient la descendance de *Trit. durum* et de *Trit. vulgare*, à savoir que toutes les valeurs extensimétriques diminuent de la F. 3 à la F. 4 dans la première, alors qu'elles augmentent (légèrement) dans la seconde.

2. *Panification.* — *a.* La plupart des caractères d'*Ægilops* sont uniformes et voisins de ceux de *Trit. durum;* c'est ainsi que le pouvoir d'hydratation des farines et le rendement panaire sont à peu près les mêmes (64-65 et 140, 140); toutefois, le volume du pain est généralement un peu plus élevé et son poids spécifique légèrement plus faible avec *Ægilops*, alors que son humidité est toujours plus grande (33-34). Par contre, *Trit. vulgare*

---

(1) Séance du 13 décembre 1937.

(2) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 928.

est franchement dissemblable, avec un pouvoir d'hydratation (60), un rendement (135), un poids spécifique (0,421) et une humidité (28 pour 100) nettement inférieurs. Les pains d'*Ægilops* sont de couleur bise, et même beige, à odeur aromatique, à mie compacte et croûte épaisse.

b. Les hybrides sont caractérisés par une amélioration très sensible de la qualité, qui se traduit par une diminution du pouvoir d'hydratation (60-61), de l'humidité (28-30) et du poids spécifique du pain (0,391-0,400) et par une augmentation de son volume (330-340); seul, le rendement est réduit (135) et égal à celui du blé tendre. Les produits sont de couleur crème, d'odeur agréable, à texture encore assez fine, et mieux levés que ceux obtenus avec les blés seuls. Comme précédemment, et comparativement à la F. 3, la F. 4 tend à se rapprocher du géniteur sauvage dans l'hybride *T. durum*, et du parent cultivé dans l'hybride *T. vulgare*.

La qualité du pain (volume et poids spécifique) se comporte donc ici comme un caractère transgressif. Ces résultats montrent que l'emploi d'*Ægilops* comme géniteur est susceptible d'améliorer la valeur boulangère des blés et la qualité du pain.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques effets observés comme suite au traitement de graines et de boutures par diverses substances et spécialement par l'hétéroauxine*. Note de M. **Joseph Lefèvre**, présentée par M. Émile Schribaux.

Les observations rapportées ci-dessous ont été effectuées sur des végétaux traités comme suit :

A. Graines. — La comparaison a été établie entre graines d'abord mises à gonfler, par trempage, pendant 48 heures, soit dans l'eau, soit dans diverses solutions aqueuses : *a*. Indol-β-acétique (hétéro-auxine) à 0,1 pour 1000; *b*. Dichloréthylène à 1 pour 1000; *c*. Monochlorhydrine du glycol à 1 pour 1000; *d*. Acide phénylacétique à 0,5 pour 1000; puis disposées à la température du laboratoire (Paris, mai à août) dans des boîtes de verre, sur des lits de coton hydrophile imbibé, soit d'eau, soit de la même solution qu'au trempage. (Certains lots de plantules ont été ensuite repiqués dans de la terre ordinaire de jardin et suivis jusqu'à maturité avec arrosages, soit à l'eau seule, soit avec l'une des solutions.)

Sauf brèves indications de références, la présente Note se limitera aux effets produits par l'hétéro-auxine au cours de la germination des graines et de la première croissance des plantules.

B. Boutures. — Aussitôt la coupe, leurs quelques centimètres inférieurs ont été immergés pendant 48 heures, soit dans l'eau, soit dans une solution d'hétéro-auxine à 0,1 pour 1000.

Après rinçage, pour le second lot, elles ont été, soit repiquées au jardin, soit maintenues par leur base dans de l'eau ordinaire fréquemment renouvelée.

A. Graines. — 1° *Sur* Phaseolus (multiflorus *L. et* vulgaris *L.*). — Nous avons spécialement observé l'épaississement très marqué de l'axe hypocotylé et de la radicule, l'arrêt rapide de croissance de la racine principale souvent réduite à un court pivot, l'apparition sur la racine principale, parfois aussi sur l'axe hypocotylé, d'un nombre si considérable de racines secondaires, qu'elles sortent en paquets serrés des mêmes points d'insertion en soulevant et déchirant l'écorce des organes épaissis et déformés. Mais nous avons aussi et surtout observé une *fasciation* très fréquente des racines secondaires (toutes les plantules en présentaient au moins quelques-unes, alors qu'aucune n'est apparue sur les témoins).

2° Des observations semblables ont été faites sur *Pisum sativum* L., où nous avons même trouvé des fasciations de la racine principale.

3° *Sur* Zea Maïs *L.* — Nous avons pu observer un renflement bulbeux bien marqué à la base de la gemmule, très nettement ralentie dans sa croissance; le raccourcissement et l'épaississement de la racine principale, d'ailleurs revêtue d'un véritable duvet de poils absorbants; la sortie sur sa longueur de racines secondaires extrêmement nombreuses, souvent si groupées en certains endroits et surtout à l'extrémité qu'elles y formaient des sortes de larges pinceaux coniques.

Nous n'avons pu d'ailleurs observer ces effets que sur la racine principale, les racines latérales ou coronales, même séminales ne présentaient aucune anomalie marquée dans leur développement en comparaison avec les témoins (nous avons pu noter par contre une excitation très accentuée à *l'élongation* de toutes les racines sous l'influence de la solution *b* Dichloréthylène).

4° *Sur* Raphanus sativus *L. et* Brassica Napus *L.* — Nous avons pu observer, avec un léger raccourcissement de l'axe hypocotylé, une *tubérisation extra-précoce* puisque, avant même que les cotylédons soient entièrement sortis du tégument de la graine, se montraient déjà de véritables petits radis ou navets *ronds* de quelques millimètres de diamètre.

B. Boutures. — 1° *Sur* Aucuba japonica *L.* — *a*. On observe la formation rapide, à la base des boutures traitées, puis immergées dans l'eau par

leur base, d'un cal s'épanouissant progressivement en une sorte de socle épais et large (il prend couramment un diamètre triple de celui du rameau) provoquant le soulèvement et souvent le déchirement de l'écorce à la base. Puis la surface du cal se bosselle, formant de nombreux mamelons coniques très serrés, souvent au point de se comprimer mutuellement (l'apparence rappelle alors curieusement celle de certaines nodosités). Puis la plupart des mamelons se développent, mais assez lentement, en grosses racines courtes, souvent soudées et *fasciées*. Sur les boutures-témoins nous n'avons pu observer aucune formation nette de cal; quelques racines endogènes apparaissent isolément en divers points de l'entre-nœud inférieur; elles s'allongent plus rapidement mais restent beaucoup plus fines que celles des boutures traitées, nous n'y avons observé aucune fasciation.

b. Sur certaines boutures nous avions laissé aux nœuds inférieurs, les pétioles des feuilles, coupés à la naissance du limbe : un assez fort renflement s'est bientôt produit à leur sommet, sous la section de coupe (immergée au traitement), puis sont apparues sur le renflement une ou deux racines courtes et grosses. Après repiquage un peu profond en terre, ces racines ont continué à croître tandis que le pétiole s'épaississait en durcissant (sur les témoins, les pétioles se détachaient après quelques jours).

c. Enfin, sur des feuilles coupées avec leur pétiole, nous avons observé, après traitement, la formation, à la base des pétioles, de cals puis de racines : l'une de ces feuilles trempant par sa base dans une solution nutritive depuis six mois n'a guère développé ses racines que de quelques millimètres et ne montre aucun indice de bourgeonnement.

2° *Dahlia* (var. hort.). — Des boutures faites très tardivement (fin août) et plantées au jardin après traitement à l'hétéro-auxine avaient toutes formé lors de leur arrachage (fin octobre) de nombreux tubercules bien normaux, atteignant souvent 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre en leur milieu. A la même date les témoins ne montraient aucun tubercule caractérisé.

ZOOLOGIE. — *Les Amibes du type* limax, *dans leurs rapports avec les Flagellés*. Note de M. **André Hollande**, présentée par M. Maurice Caullery.

On sait que plusieurs Amibes du groupe *limax* sont susceptibles, dans des conditions de milieu déterminées, d'acquérir des flagelles. Observé

pour la première fois par Wasielewski et Hirschfeld (1) en 1910, ce phénomène a été confirmé par les recherches de Whitmore (2) (1911) et d'Alexeieff (3) (1912). Ces auteurs accordent peu d'importance à la phase flagellée et, d'après Alexeieff, contrairement à Whitmore, elle serait toujours caractérisée par la présence de deux fouets. Les formes flagellées n'ont pas été observées en division; elles ne représenteraient, pour les auteurs précités, qu'un stade de dissémination: l'amibe étant le stade végétatif.

Le Protiste serait réellement un Rhizopode.

Au cours de recherches sur les Flagellés libres, nous avons eu l'occasion d'observer plusieurs amibes *limax*, d'en suivre l'évolution et d'en déterminer le cycle. Nos observations diffèrent sensiblement des données classiques et nous amènent à une interprétation nouvelle des amibes du groupe *limax* qui, pour nous, ne sont pas des Rhizopodes, mais représentent simplement des formes évolutives de Flagellés déjà connus et pris, tantôt pour des espèces autonomes, tantôt pour des « zoospores » de dissémination. Tout d'abord, nous observons que les formes flagellées, issues d'amibes *limax*, ne sont point identiques entre elles; elles se présentent au moins sous trois types :

a. des types à deux flagelles, correspondant au genre *Wahlkampfia*, Chatton et Bonnaire (= *Nægleria*, Alex. = *Dimastigamœba*, Blochman).

b. des types à trois flagelles correspondant à *Trimastigamœba*, Whitmore.

c. des types à quatre flagelles correspondant au g. *Tetramitus*, Perty. Au sujet du troisième, nous apportons les précisions suivantes :

Le *Tetramitus rostratus*, ainsi que l'a déjà décrit Bunting (1926), se transforme bien en amibe. Or celle-ci appartient indubitablement au type *limax* : mode de locomotion, forme du pseudopode, position de la vacuole pulsatile. D'autres caractères cytologiques, qu'il serait trop long d'indiquer ici, viennent à l'appui de notre interprétation. Selon les circonstances, le Protiste se maintient sous l'une ou l'autre forme et, contrairement à nos prédécesseurs, nous pouvons affirmer qu'il se multiplie indifféremment à l'état d'amibe ou de Flagellé. La prédominance d'une forme tient au fait que les conditions de milieu qui la font apparaître sont les plus fréquentes:

(1) *Heidelberg. Akad. Abh.*, **1**, 1910, p. 31.
(2) *Arch. f. Protistenk.*, **23**, 1911, p. 71-95.
(3) *Bull. Soc. Zool. de France*, **37**, 1912, p. 2 et 4.

forme amœbienne pour les *Vahlkampfia*, forme flagellée pour les *Tetramitus*.

La forme flagellée se transforme en amibe lorsque la concentration saline du milieu croît, lorsque la culture se fait en milieu confiné (asphyxie ?). Une forte oxygénation, une faible quantité de sels ammoniacaux, sont au contraire favorables à la perpétuation du type flagellé.

Fait très important, la polarité morphologique de l'amibe est inverse de celle du Flagellé; le pôle antérieur de celui-ci correspond au pôle postérieur de l'amibe. Nous reviendrons ultérieurement sur cette importante question de physiologie cellulaire.

Nous conclurons que : 1° les amibes du type *limax* ne sont que des stades évolutifs de Flagellés; 2° le genre *Tetramitus* appartient, par son évolution, par sa morphologie, au type *Vahlkampfia*. Il y a lieu d'isoler tous ces Flagellés dans un groupement autonome, la famille des *Vahlkampfidæ*, parmi les Protomastigines.

ZOOLOGIE. — *L'origine du calcaire dans le squelette tégumentaire des Crustacés Décapodes*. Note de M. **Pierre Drach**, présentée par M. Charles Pérez.

La consolidation rapide du squelette tégumentaire après l'exuviation est un fait depuis longtemps connu, observé par tous les auteurs qui ont étudié la mue des Crustacés. Cette consolidation est due à deux processus distincts qui jusqu'à présent n'ont jamais été nettement séparés : 1° l'imprégnation par des sels calcaires des strates schisteuses formées avant la mue et dont l'ensemble constitue la couche pigmentaire; 2° l'édification des strates de la couche principale dans lesquelles le substratum organique et les sels calcaires sont sécrétés simultanément. Quelle est l'origine des grandes quantités de calcium ainsi fixées par les Crustacés dans un intervalle de temps relativement court? La question a été posée par plusieurs auteurs; diverses hypothèses ont été envisagées, mais aucune d'elles n'a jusqu'ici reçu la confirmation d'une preuve décisive. Les trois sources de calcium qui peuvent intervenir soit exclusivement, soit simultanément, sont : 1° les aliments; 2° les réserves calciques accumulées par l'animal avant la mue; 3° les sels de calcium dissous dans l'eau de mer. Mes recherches sur la fixation du calcaire chez les Brachyoures me permettent de préciser le rôle qu'il faut attribuer à chacune d'elles. Bien que relatifs

aux espèces *Maïa squinado* Herbst, *Cancer pagurus* (Linné) et *Carcinides mænas* Linné, les résultats obtenus sont l'expression de processus physiologiques généraux, sans doute valables pour l'ensemble des Crustacés.

1. *L'alimentation.* — L'alimentation ne peut jouer aucun rôle dans l'apport du calcium immédiatement après la mue, car les animaux ne recommencent à manger que plusieurs jours après celle-ci (de 4 à 8 jours selon les espèces et la taille des individus). Dans la période où les animaux s'alimentent elle ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire; l'étude comparée du développement du squelette chez des individus normalement alimentés et chez des individus soumis à un jeûne total depuis la mue, ne montre aucune différence importante, même si le jeûne est prolongé pendant deux mois. Ceci paraît en contradiction avec les observations de certains auteurs relatives aux espèces qui, un certain temps après la mue, mangent leur exuvie (cas du Homard, d'après Paul et Sharpe, 1916) et y trouvent une source de calcaire. Mais il s'agit là de cas particuliers et, sans nier que chez certaines espèces l'alimentation puisse constituer un apport calcique dont il faut tenir compte, le cas des Brachyoures nous oblige à n'y voir qu'une source, en quelque sorte accidentelle, dont l'animal peut parfaitement se passer. Elle ne peut en aucun cas expliquer l'origine du calcaire mis en œuvre immédiatement après la mue.

2. *Les réserves calciques internes.* — Le cas très spécial de l'Écrevisse, qui avant la mue accumule sur les parois de son estomac des formations calcaires compactes, a conduit les auteurs à rechercher chez d'autres espèces des réserves calciques internes. Des formations analogues à celles de l'Écrevisse n'ont été trouvées que chez le Homard. Paul et Sharpe (1916) ont découvert des quantités importantes de phosphate de calcium, emmagasinées avant la mue dans l'hépatopancréas de *Cancer pagurus* ; ils y voient la source essentielle du calcaire utilisé après la mue pour l'édification du squelette. J'ai constaté une mise en charge analogue chez toutes les espèces étudiées : *Portunus puber*, *Carcinides mænas*, *Xantho floridus*, *Maïa squinado*. Comme chez *Cancer pagurus* ces réserves disparaissent en majeure partie après la mue et servent à l'édification du squelette. Il s'agit donc là d'un processus tout à fait général chez les Brachyoures.

Mais la quantité de calcium ainsi mise en réserve est tout à fait insuffisante pour rendre compte de celle qui est fixée dans le squelette, même au cours des premiers jours qui suivent la mue. Les résultats de dosages de calcium faits à différents stades dans le squelette et l'hépatopancréas de *Maïa squinado* sont tout à fait significatifs à cet égard. Je ne donnerai pas ici de

tableau de chiffres, mais seulement une indication sur l'ordre de grandeur des quantités mises en jeu, d'après les moyennes de plusieurs dosages. Dans un individu de *Maïa squinado* pris 4 heures après la mue, et pesant 100^g, le poids sec du squelette tégumentaire total est environ $1^g,4$; il ne contient à ce stade (antérieur au début de la calcification) que 25^{mg} de Ca par gramme de poids sec, soit ici 35^{mg}. L'hépatopancréas dont le poids sec est alors d'environ $1^g,5$ contient environ 120^{mg} de Ca. Or, quatre jours plus tard, bien avant que l'animal puisse s'alimenter, le poids sec du squelette tégumentaire est passé à 3^g et le taux du Ca est de 200^{mg} par gramme de poids sec, soit 600^{mg} en tout. Il y a donc en quatre jours 565^{mg} de Ca fixés sur le squelette, soit près de cinq fois la réserve calcique de l'hépatopancréas. Le Ca du liquide cavitaire ne représentant qu'une quantité très faible (quelques centigrammes), il faut obligatoirement faire intervenir un apport extérieur.

3. *Le calcium de l'eau de mer.* — Après la mue les Crustacés puisent donc la plus grande partie de leur calcium dans l'eau de mer qui en contient en moyenne 500^{mg} par litre. J'ai donné de ce fait une preuve directe en élevant des Crustacés (*Maïa squinado*, *Cancer pagurus*, *Carcinides mænas*) qui viennent de muer dans de l'eau de mer confinée et aérée, pendant des périodes variant de 5 à 12 jours.

S'ils sont mis en eau confinée 2 ou 3 jours après la mue, la calcification de la carapace reste au stade précis où elle était au début de l'expérience; elle est donc totalement arrêtée, les animaux ne disposant que d'une quantité minime de calcium. S'ils sont mis en expérience immédiatement après la mue, on observe un début de calcification, puis un arrêt. C'est ce début de calcification réalisé aux dépens des réserves de l'hépatopancréas qui a sans doute incité Paul et Sharpe à conclure d'une expérience analogue, à l'inutilité d'un emprunt calcique au milieu extérieur. En réalité ces réserves ne permettent jamais l'édification complète du squelette tégumentaire.

En résumé, si la première consolidation de la carapace met en œuvre les réserves calciques internes, si l'alimentation peut accessoirement fournir du calcaire aux Crustacés, c'est l'eau de mer qui représente pour eux la source essentielle de calcium; les ions Caγ sont absorbés sélectivement, vraisemblablement au niveau de la surface branchiale, où la chitine reste mince et perméable.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Excitation d'un entre-nœud de Nitella par le courant d'action d'un entre-nœud contigu, addition latente.* Note de M. **Daniel Auger**, présentée par M. Louis Lapicque.

W. J. W. Osterhout et S. E. Hill (¹) ont déjà signalé la possibilité de l'excitation d'un entre-nœud par le potentiel d'action d'un autre, grâce à l'établissement d'un pont, constitué par un siphon rempli d'une solution salée, par-dessus la cloison qui sépare les deux cellules. Travaillant d'une façon différente, nous avons pu réaliser plus simplement cette expérience, en juxtaposant deux entre-nœuds, N1 et N2 sur une certaine longueur (*fig.* 1). En excitant l'extrémité E de N1, nous constatons que la variation négative arrivant au point T est capable de produire une nouvelle variation négative sur l'autre entre-nœud. Celle-ci peut être recueillie en N2. L'enregistrement a été réalisé à l'aide de deux amplificateurs I et II dont les bornes-terre, communes (²), sont reliées au point T, tandis que les bornes-grilles sont reliées respectivement aux points N1 et N2, à l'extrémité de chacun des deux entre-nœuds.

Le passage du courant d'action d'une cellule à l'autre se présente sous deux aspects différents suivant l'étendue du contact :

1° Si les deux entre-nœuds se touchent sur une longueur de plus de 1^{cm}, c'est d'emblée que N1 peut exciter N2.

2° Si la zone de contact est réduite à 3 ou 4^{mm}, il faut plusieurs courants d'action de N1 pour que N2 puisse être stimulé. Au-dessous de 3^{mm}, il n'est plus possible de réaliser le passage.

Ce rôle de l'étendue du contact apparaît clairement dans le graphique reproduit en 2°, figure 2; la transmission avait lieu d'abord à chaque influx; au moment marqué par une flèche descendante la zone de contact a été réduite, la réponse R n'apparaît plus qu'à chaque troisième influx.

Dans la figure 2, n° 1, nous donnons un enregistrement où il y a quatre courants d'action de N1, avant que N2 soit stimulé, fournissant alors un

(¹) W. J. V. Osterhout et S. F. Hill, *J. Gen. Physiol.*, 18, 1934, p. 369.

(²) Cette communauté a l'inconvénient que la variation négative de N1 dérive vers le circuit N2; mais, par suite de la très grande résistance de ce dernier circuit, la dérivation, visible sur la figure, est faible par rapport au phénomène étudié; elle permet d'ailleurs de mesurer le temps de latence existant entre le premier courant d'action et le départ du deuxième; ce temps est d'une seconde environ.

courant d'action diphasique classique. L'expérience continuant avec des courants d'action moins espacés, trois suffisent pour obtenir la réponse

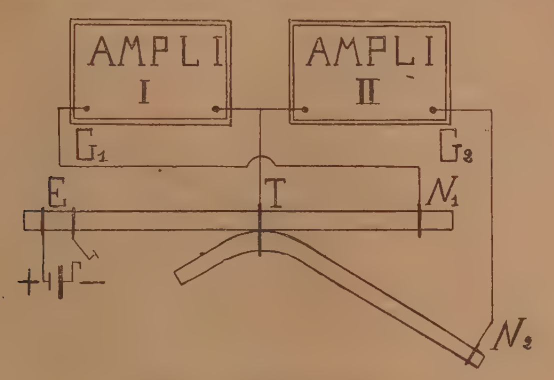


Fig. 1. — Schéma du montage.

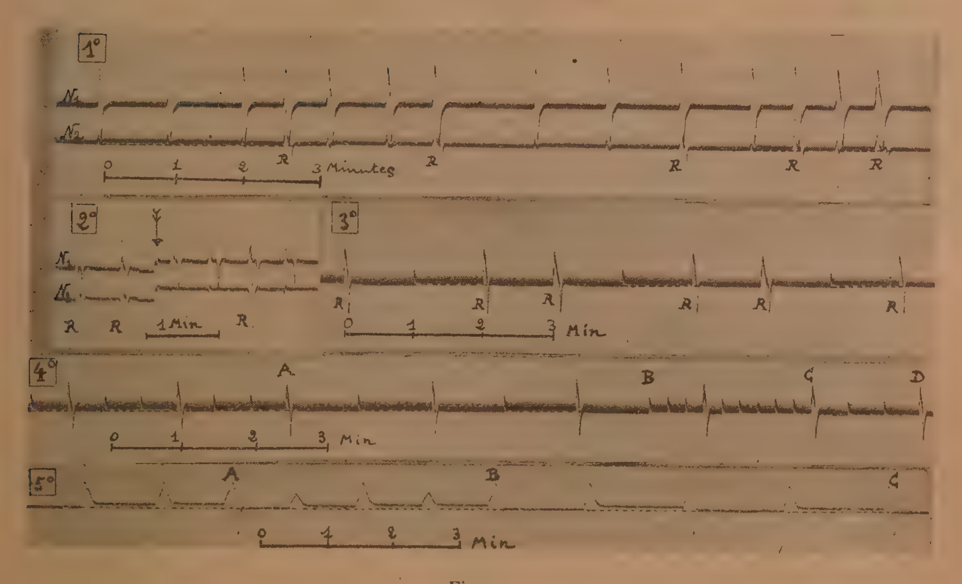


Fig. 2.

1 et 2, excitation de l'entre-nœud N_2 par le courant d'action de l'entre-nœud N_1; 3 et 4, stimulation rythmique par une décharge de condensateur juste liminaire (phénomène d'addition latente); 5, forçage d'un blocage électrotonique, grâce à la répétition du courant d'action.

de N2. Enfin les deux dernières réponses n'ont plus exigé que deux courants d'action par suite des rapprochements des stimuli.

Ces faits rentrent dans les lois connues de l'addition latente. Nous nous sommes d'ailleurs assuré que l'on pouvait les retrouver en appliquant à la Nitella des ondes électriques (décharges de condensateurs, nos 3 et 4 de la figure 2). Celles-ci sont efficaces sous une différence de potentiel égale à peine à la moitié de celle qu'on peut dériver de la Nitelle quand elle est le siège d'une onde de négativité.

Nous croyons intéressant de rapprocher ces deux phénomènes d'addition latente d'un troisième que nous avons déjà signalé ([3]), le forçage d'un blocage électrotonique situé entre les deux électrodes réceptrices par la répétition du courant d'action. Nous donnons un exemple figure 2, nº 5. On peut voir qu'il a fallu trois courants d'action pour franchir le bloc; puis, les excitations continuant sur un rythme un peu plus accéléré (1 par minute), il en a fallu quatre pour obtenir la réponse diphasique. Enfin, si nous espaçons les excitations de 1 minute 1/2, le blocage est forcé par deux courants d'action.

Un fait capital que nous n'avons pas encore cité jusqu'ici ressort de ces trois cas d'addition latente; c'est l'apparition d'un potentiel retardé se manifestant après les stimuli ou les courants d'action en apparence inefficaces. Sur les graphiques, nous avons prolongé la ligne de base pour mettre en évidence ce potentiel retardé qui, comme on peut le voir, disparaît lorsque la réponse a été obtenue.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Recherches au sujet de l'influence des eaux minérales sur la respiration tissulaire. Constitution d'un système de recherches au moyen de la technique de Warburg.* Note ([1]) de MM. **Marius Piéry**, **Jean Enselme** et Mlle **Simone Petel**, présentée par M. Charles Achard.

Il est généralement admis que certaines eaux minérales exercent une action favorisante sur les respirations tissulaires. Depuis un certain nombre d'années ces respirations peuvent être jugées exactement au moyen de l'appareil de Warburg. Il nous a donc paru intéressant d'étudier le rôle respiratoire exercé sur les tissus par les eaux minérales au moyen de cet appareil. Toutefois, les ions jouent dans les eaux minérales un rôle capital pour la détermination de leurs propriétés. Préalablement à toutes

---

([3]) *Comparaison entre la rythmicité des courants d'action cellulaires chez les Végétaux et les Animaux*, Paris, 1935.

([1]) Séance du 13 décembre 1937.

recherches sur l'action respiratoire des eaux minérales, il apparaît donc indispensable de fixer le rôle de chacun des ions constituants. C'est à cette étude analytique que nous avons consacré les expériences qui sont rapportées ici.

Technique. — Nous avons utilisé l'appareil d'O. Warburg tel qu'il est décrit par cet auteur [2].

La quantité x d'oxygène prévue est donnée en millimètres cubes par la formule

$$x = h\,\frac{\left(Vg\,\frac{275}{T} + Vf^{\alpha}\right)}{(10000)},$$

dans laquelle T est la température absolue de l'expérience, α le coefficient d'absorption de l'oxygène à T°, Vf volume total du liquide de la cuve, Vg volume de la cuve en millimètres cubes. Ce chiffre est rapporté à la capacité oxygénée de un centimètre cube de sang et calculé pour une heure. Nous l'appelons alors, avec Warburg, intensité respiratoire.

Tout le matériel et les réactifs doivent être stériles.

Oie n° 1.

Date.	Nombre de jours écoulés entre deux ponctions.	Intensité respiratoire.
3/2		189
	6	
9/2		190
	3	
12/2		–
	20	
2/3		166
	9	
11/3		167
	9	
20/3		–
	23	
13/4		–
	14	
17/4		172
	2	
29/4		193
	8	
7/5		224
	14	
21/5		–
	5	
26/5		–
	7	
3/6		366

Oie n° 2.

Date.	Nombre de jours écoulés entre deux ponctions.	Intensité respiratoire.
8/2		181
	2	
10/2		259
	16	
26/2		–
	14	
10/3		181
	6	
16/3		–
	23	
9/4		286
	6	
15/4		–
	13	
28/4		298
	6	
4/5		–
	16	
20/5		271
	5	
25/5		–
	7	
2/6		409

Les globules sont placés dans des solutions isotoniques de sels ou dans des mélanges de solutions isotoniques de divers sels. Nous ajoutions parfois de petites doses d'acide ascorbique afin de juger de l'action de cet acide.

[2] *Métabolisme cellulaire et métabolisme des tumeurs*, **1**, 1928, p. 117.

1° Nous avons vu qu'au fur et à mesure de nos expériences, nos oies, qui avaient été ponctionnées à la veine de l'aile pour des prélèvements de sang de 20^{cm^3}, accroissaient l'intensité respiratoire de leurs globules nucléés. Le tableau ci-dessus, qui donne les dates des ponctions et des intensités respiratoires, montre bien ce phénomène.

On voit donc que, pour qu'une expérience soit significative, elle doit toujours comparer l'intensité respiratoire des mêmes globules recueillis par la même ponction et traités de manière aussi semblable que possible, les différences expérimentales étant strictement notées.

2° Sur ces globules, les additions d'acide ascorbique ont provoqué un accroissement net de l'intensité respiratoire. On peut ainsi résumer ces résultats.

	Intensité respiratoire.				
Milieu chloruré sodique sans acide ascorbique...	198	189	181	190	259
Milieu chloruré sodique avec acide ascorbique...	237	260	229	270	295

L'acide ascorbique a été utilisé à la dose de 0,05 pour 1000. Il s'agissait d'un acide ascorbique cristallisé que nous dissolvions au moment de l'emploi et que nous saturions d'oxygène par un séjour de 1 heure dans des tonomètres à 38°. A cette dilution, l'addition d'acide ascorbique modifie très peu le pH du milieu et d'une façon peu visible à la méthode colorimétrique. Cependant, dans l'étude que nous avons faite des ions, nous n'avons comparé que des solutions contenant la même dose d'acide ascorbique et partant équilibrées au même pH.

3° Il nous a paru intéressant de fixer exactement l'importance de l'isotonicité. Elle est indispensable pour éviter l'hémolyse, mais en dehors de ce phénomène d'hémolyse et dans les limites où il ne se produit pas, il semble que de légères variations dans la composition des liquides de suspension, jouent peu sur le phénomène respiratoire. Les résultats suivants le montrent :

Solution isotonique chlorurée sodique, $I = 119$.

Solution hypotonique chlorurée sodique, 1/5e du volume étant de l'eau distillée ajoutée à la solution précédente, $I = 122$.

Deux résultats pratiquement semblables.

Ce dernier fait avait été signalé par Warburg.

En résumé, nous apportons ici une technique qui doit permettre de juger de l'activité respiratoire des solutions ioniques.

PHARMACOLOGIE. — *Sur l'activité physiologique de la gelsémine pure.* Note (1) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Paul Portier.

Des trois alcaloïdes cristallisés qui ont été extraits du *Gelsemium sempervirens* Ait., la gelsémine, qui est celui qui a été isolé le premier, est, depuis les travaux de Cushny (2) et de Wiki (3), considérée d'ordinaire (4) comme peu toxique et peu active pour les mammifères.

Les essais que nous avons faits avec Étiennette Bizet nous ont prouvé que, pour le cobaye, la gelsémine purissime est en effet beaucoup moins toxique que les deux autres alcaloïdes cristallisés du *Gelsemium sempervirens* : la sempervirine et la gelsémine. Cependant, des expériences, que nous avons pratiquées depuis lors, il résulte incontestablement que cet alcaloïde, peu toxique pour les mammifères, est doué chez ces animaux d'une très forte activité physiologique.

Il suffit, en effet, d'injecter au chien $0^{mg},2$ de chlorhydrate de gelsémine par kilogramme (5), pour provoquer : d'une part, une très forte chute de la pression carotidienne qui ne revient ensuite que fort lentement au voisinage de son niveau initial; d'autre part, une accélération marquée des mouvements respiratoires. C'est ainsi que, dans l'expérience dont on trouve ici le tracé, l'injection de $1^{mg},2$ de chlorhydrate de gelsémine à un chien de 6^{kg} a fait baisser la pression carotidienne de 179^{mm} à 119^{mm} de Hg, c'est-à-dire de 60^{mm} de Hg.

Plus remarquable encore est le pouvoir que possède la gelsémine de renforcer le pouvoir hypertenseur de l'adrénaline et de supprimer presque totalement l'action apnéisante de celle-ci. C'est ainsi que, chez un chien anesthésié par le chloralose, l'injection de $0^{mg},02$ d'adrénaline avait initialement fait monter la pression carotidienne de 176^{mm} à 259^{mm} de Hg soit de 83^{mm} de Hg, et provoqué une bradypnée très marquée. Mais quand

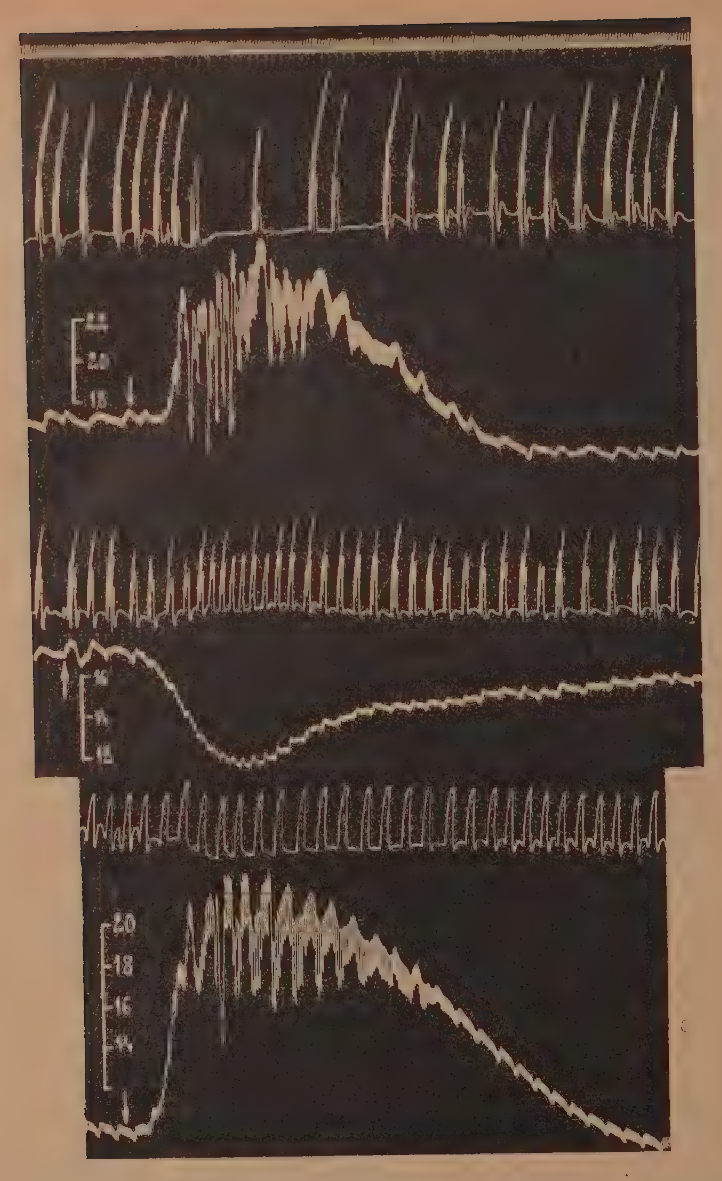
(1) Séance du 13 décembre 1937.

(2) *Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol.*, 31, 1892, p. 49.

(3) *Contribution à l'étude pharmacodynamique des alcaloïdes du* Gelsemium sempervirens (*Thèse doct. méd.*, Genève, 1900).

(4) W. E. Dixon *in* A. Heffter, *Handbuch d. experiment. Pharmakol.*, 2/2, Berlin, 1924, p. 733.

(5) Nous avons utilisé un chlorhydrate de gelsémine très pure préparé par T. Q. Chou dans le Laboratoire de Gabriel Bertrand.



Expérience du 8 mai 1935. — Chien de 6^{kg}, anesthésié par le chloralose à la dose de 0^{g},12 par kg. 1re ligne : temps en secondes. 2e, 4e et 6e lignes : contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e, 5e et 7e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. On a injecté, dans la saphène, aux deux points marqués par une flèche ↓, 0^{mg},02 d'adrénaline en solution dans 2$^{cm^3}$ de soluté physiologique de chlorure de sodium, au point indiqué par la flèche ↑, 1^{mg},2 de chlorhydrate de gelsémine pure dissous dans 1$^{cm^3}$,2 de ce même soluté. Entre la 1re injection d'adrénaline (tracé supérieur) et la 2e injection de cette amine (tracé inférieur), l'animal a reçu, en 6 injections intraveineuses successives, 48^{mg},2 de chlorhydrate de gelsémine pure, en solution dans 48$^{cm^3}$,2 du toujours même soluté. — Tracés réduits des 4/10e.

l'animal eut reçu dans les veines la dose totale relativement faible de 8^{mg} de chlorhydrate de gelsémine par kilogramme, on constata, après injection de la même dose d'adrénaline qu'auparavant, d'une part, que la pression carotidienne s'élevait de 104 à 224^{mm} de Hg, c'est-à-dire de 120^{mm} de Hg; d'autre part, que le rythme des mouvements respiratoires n'était plus que presque indistinctement ralenti. On est évidemment tenté d'attribuer ces modifications de l'action de l'adrénaline à une paralysie gelséminique des mécanismes régulateurs de la pression artérielle et de la respiration.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des hormones sexuelles sur l'inversion du sexe chez* Xiphophorus helleri *Heckel*. Note de Mlle **Marie-Thérèse Regnier**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans les poissons de la famille des Cyprinodontes, *Xiphophorus helleri* est une espèce à dimorphisme sexuel très marqué et où l'on constate la transformation spontanée de certaines femelles en mâles. L'existence d'une race *indifférenciée*, où *tous* les mâles passent initialement par un stade femelle, a été soupçonnée par divers auteurs. J'ai reconnu l'existence d'une semblable souche et j'ai étudié sur elle, d'une part l'évolution normale des individus, d'autre part leur réaction à diverses hormones sexuelles.

1° *Évolution sexuelle normale.* — Les individus ne se différencient *extérieurement* que lorsque leur longueur dépasse 40^{mm}, à un âge d'au moins six mois, et ceci dans les cas les plus favorables, certains pouvant atteindre 70^{mm}, sans qu'aucun des caractères sexuels secondaires ait apparu. Les mâles se reconnaissent, en particulier, à la différenciation des nageoires anale (gonopode) et caudale (épée); les femelles acquièrent une tache noire, située immédiatement au-dessus des nageoires pelviennes.

L'étude histologique des gonades, dans la souche que j'ai étudiée, montre, d'une façon constante, que : 1° depuis la naissance (taille : 8^{mm}), jusqu'à la taille de 10^{mm}, les individus ont des gonades paires indifférenciées; 2° de la taille de 10^{mm} jusqu'à l'apparition des caractères sexuels secondaires, *tous* ont une gonade impaire qui est un ovaire; 3° ultérieurement *une partie des individus* se transforme en mâles.

Je passe sur la morphologie des gonades indifférenciées, femelles et mâles, que j'ai étudiée complètement, pour traiter succinctement de la transformation des femelles en mâles qui se traduit par les deux étapes suivantes :

Caractères sexuels secondaires.	*État de la gonade.*
A l'extérieur.	Intérieurement.
I. Modification de la nageoire anale (Formation du *gonopode*)	Dégénérescence de l'ovaire.
II. Allongement de la nageoire caudale (Formation de l'*épée*)	Spermatogenèse dans le testicule nouvellement formé

Ces modifications se produisent toujours dans le même ordre. Il importe toutefois de noter que, lorsque la transformation se produit chez une femelle mûre, c'est-à-dire possédant la tache noire caractéristique, la dégénérescence de l'ovaire commence pendant la disparition de la tache et se continue pendant la formation du gonopode.

Dans tous les cas, la dégénérescence de l'ovaire est caractérisée par l'atrésie des follicules, l'effraction des parois de la gonade par ces follicules dégénérés, qui envahissent alors, non seulement la cavité générale, mais aussi les différents viscères et le revêtement musculaire ([1]). L'épithélium de la cavité ovarienne médiane reste en dehors de la désintégration. Il deviendra actif, proliférera et sera à l'origine de la formation du testicule.

II. *Action des hormones.* — J'ai cherché si les processus précédents pouvaient être modifiés par l'action d'hormones sexuelles.

a. J'ai effectué des injections intramusculaires de propionate de testostérone, sous forme de solution huileuse à 1 pour 100 (environ $0^{mg},5$), à raison de deux par semaine, à des femelles mûres.

A la troisième injection, on note une disparition de la tache noire de maturité, en même temps qu'apparaît une ligne noire au bord ventral de la nageoire caudale. A la cinquième injection, une ébauche d'épée apparaît distinctement et, à la septième injection, elle prend une coloration verdâtre et se borde de noir. L'épée s'allonge ensuite graduellement.

L'examen histologique des gonades des femelles sacrifiées à ce stade montre une dégénérescence de l'ovaire particulièrement massive et présentant certains caractères spéciaux.

Il ne s'agit pas de la transformation normale, dans la souche considérée, des femelles en mâles. En effet, la nageoire caudale s'allonge sans que la nageoire anale se différencie en gonopode. L'épée se développe en l'absence du testicule, l'ovaire étant encore en pleine dégénérescence.

([1]) Un processus analogue a été décrit par Nichita chez un autre Cyprinodonte, *Girardinus guppyi* (*Arch. Anat. microsc.*, 24, 1928, p. 33-72).

b. Si les injections sont faites à des femelles en gestation, les embryons se résorbent, à moins qu'ils ne soient près du terme, auquel cas ils naissent avec des gonades anormales, témoignant de l'action sur elles de la testostérone.

c. Si la testostérone est injectée à de jeunes individus immatures, mesurant de 10^{mm} à 30^{mm}, la nageoire caudale s'allonge et une épée typique apparaît avec sa coloration verdâtre et ses bords noirs. Pour déclencher le phénomène, 8 à 10 injections sont parfois nécessaires, mais l'apparition de l'épée est accélérée par administration préalable d'hormone gonadotrope (obtenue par précipitation alcoolique, de l'urine de jument gravide), qui, si elle n'était suivie d'injections de testostérone, ne provoquerait que la maturation précoce des femelles.

d. J'ai obtenu également des modifications des gonades par addition, à l'eau des aquariums, de testicule frais (haché) ou desséché (en poudre) de taureau ou de cheval. Les transformations s'effectuent dans des temps très variables et avec moins de régularité.

e. J'ai constaté enfin que des injections d'une hormone femelle (œstrone) arrête l'évolution de l'épée chez l'animal en cours de transformation naturelle, bien que le gonopode soit déjà parfaitement constitué au début de ces injections.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude histologique du tractus génital des souris femelles transformées expérimentalement en* free-martins. Note de M. **Albert Raynaud**, présentée par M. Maurice Caullery.

Il a été montré (¹) que le propionate de testostérone injecté à la souris en gestation provoquait l'intersexualité chez les descendants femelles. Passant du sang de la mère aux embryons, l'hormone mâle détermine, chez ceux du sexe femelle, les mêmes modifications qu'elle produit dans l'appareil génital des *free-martins* naturels, à la suite des connections vasculaires exceptionnellement établies entre deux embryons de sexe différent. De semblables *free-martins* expérimentaux avaient d'ailleurs été obtenus par Mme Dantchakoff, au moyen d'injection directe de l'hormone mâle dans l'embryon de cobaye, *in utero* (²). Les caractères macrosco-

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, 126, 1937, p. 866.

(²) V. Dantchakoff, *C. R. Soc. Biol.*, 123, 1936, p. 873; *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 195.

piques de ces souris intersexuées ont déjà été décrits [1]; nous envisagerons ici seulement la structure histologique des diverses parties de l'appareil génital de ces animaux, sacrifiés le jour de leur naissance.

1. *Gonades*. — *a*. La partie germinative de la glande génitale n'est pas modifiée : la zone externe, renfermant, dans les travées des cordons de Pflüger, de nombreuses ovogonies, enveloppe une zone médullaire constituée par un tissu épithélial, dont elle est séparée par quelques feuillets conjonctifs comme chez une femelle normale.

b. Les formations wolffiennes de la gonade, qui normalement s'atrophient au cours de l'évolution de l'ovaire, ont, au contraire, pris ici un grand développement. L'étude des coupes sériées montre l'existence de nombreux tubes épithéliaux anastomosés, pénétrant par le hile à l'intérieur de la zone centrale de l'ovaire, dans laquelle on peut suivre leurs sinuosités. Il s'est donc constitué un *rete* très net, alors que l'on n'en trouve que de rares vestiges chez la souris nouveau-née normale.

2. *Conduits génitaux*. — En dehors de la gonade, le *rete* se continue par des tubes épithéliaux qui remontent au-dessus de l'ovaire, où ils vont former un épididyme exactement comparable à celui du mâle nouveau-né. On compte facilement une vingtaine de tubules dans une coupe passant à ce niveau, alors que l'on n'en trouve que deux ou trois, rudimentaires, à lumière virtuelle, chez une souris normale de cet âge. A l'épididyme fait suite un canal, qui redescend le long de l'ovaire : c'est le canal de Wolff, dont la paroi est formée par une seule assise de cellules cubiques à noyaux arrondis. Son diamètre est plus petit que celui de l'utérus, mais comparable à celui du canal déférent de la souris mâle nouveau-née. Le développement de ces conduits génitaux mâles, chez l'embryon femelle, ne semble pas avoir modifié celui des voies femelles : près du hile, où s'est constitué le *rete*, l'extrémité du canal de Müller s'ouvre par un orifice en forme de cupule dans la cavité qui entoure l'ovaire. A partir de cet orifice, le canal, après avoir décrit une anse verticale, redescend pour se rapprocher du canal de Wolff correspondant, les deux conduits se plaçant parallèlement dans le même méso, le long de la paroi dorsale de la cavité abdominale :

a. Les conduits de Müller, qui, à ce niveau, constituent l'oviducte, puis plus bas les cornes utérines, ont un épithélium formé de deux ou trois assises de cellules hautes, serrées, à noyaux très allongés. Les deux cornes se fusionnent ensuite en un utérus dont la lumière se rétrécit peu à peu, à mesure que l'on se rapproche de son extrémité inférieure. A un niveau correspondant au bas fond de la vessie, l'utérus émet, sur sa paroi anté-

rieure, deux évaginations épithéliales pleines, dont l'homologue n'a pas été trouvé chez les souris normales. Au-dessous, une lame conjonctive va séparer plus ou moins complètement la cavité de l'utérus en deux tronçons. Finalement, l'utérus prend l'aspect d'un cordon plein, dont l'épithélium ressemble maintenant à celui de l'urèthre et il va s'aboucher, en se bifurquant, dans deux diverticules du sinus urogénital, séparés par une saillie de la paroi uréthrale dorsale (correspondant à ce qui a été dénommé improprement *colliculus seminalis* chez la souris mâle).

b. Les deux canaux de Wolff descendent parallèlement aux cornes utérines dans la cavité abdominale, mais ne se fusionnent pas; ils se placent parallèlement de chaque côté de l'utérus, et l'encadrent jusqu'à son extrémité. Un peu au-dessus de ce point, ils émettent deux ébauches glandulaires qui remontent le long de la paroi dorsale de l'urètre. Ces glandes, dont l'épithélium est pseudo-stratifié, sont les vésicules séminales, leur lumière est plus large que celle des canaux de Wolff. Contrairement à ce qui se passe dans le cas du cobaye [3], elles sont bien développées et leur extrémité libre et contournée est bien visible à la dissection. Au-dessous du point d'émission des vésicules séminales, les canaux déférents continuent à descendre parallèlement à l'utérus; leur lumière reste toujours très nette et ils vont déboucher séparément, au-dessous du point d'abouchement des extrémités utérines, dans les mêmes diverticules du sinus urogénital. A ce niveau, ce dernier émet de nombreuses ébauches glandulaires, exactement comparables aux ébauches prostatiques, que l'on trouve en ce point chez le nouveau-né, mâle normal. Le sinus urogénital se continue ensuite par un urèthre du type mâle.

Ainsi donc, toutes les modifications histologiques obtenues par Mme Dantchakoff chez le cobaye ont été reproduites.

L'étude microscopique d'une femelle, qui, à la dissection, avait paru non modifiée, nous a de plus montré que, si la portion médiane des canaux de Wolff faisait complètement défaut, leurs extrémités crâniales et caudales avaient cependant été stimulées et qu'il existait également une ébauche prostatique nette.

Conclusions. — L'hormone mâle, introduite vers le 13e jour dans l'embryon de souris génétiquement femelle, provoque le développement de tout le tractus génital qui est édifié normalement chez la souris mâle à la suite de son déterminisme génétique. A côté des ovaires, trompes, utérus,

---

(3) V. DANTCHAKOFF, *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1937, p. 407 et 516; *Bull. biol. France et Belgique*, **71**, 1937, p. 296.

se sont développés chez ces *free-martins* expérimentaux, un *rete*, un épididyme, un canal de Wolff, des vésicules séminales et une ébauche prostatique débouchant dans un urèthre mâle.

BIOLOGIE. — *Ration d'entretien et ration de croissance dans les populations bactériennes.* Note de M. **Jacques Monod**, présentée par M. Charles Pérez.

Nous avons montré (¹) que, lorsque, dans une culture pure d'Infusoires, l'influence des déchets toxiques est éliminée, la croissance est limitée uniquement par l'appauvrissement du milieu en aliments.

On obtient alors une relation linéaire entre la concentration initiale de l'aliment et le maximum de densité atteint par la population. Tout se passe en somme comme si la totalité, ou du moins un pourcentage constant de l'aliment était utilisé uniquement à la constitution de la matière vivante nouvelle. Dans ces conditions on ne voit pas qu'il y ait lieu de distinguer comme on le fait d'ordinaire entre ration d'entretien et ration de croissance.

L'existence de cette relation linéaire a été confirmée depuis par certains résultats de Phelps et de Rottier qui utilisaient également des populations de Protistes. Je l'ai retrouvée dans la croissance de cultures pures de bactéries en milieu liquide (*B. subtilis* et *B. coli*) où l'expérimentation est plus facile et plus précise. Grâce à une technique qui sera décrite ailleurs j'ai pu la vérifier avec une précision supérieure à 3 pour 100 dans tous les cas.

Enfin on peut mettre cette relation en évidence de façon plus frappante encore. On peut, en effet, l'énoncer sous une autre forme, en disant que le rendement de la croissance est constant, ou si l'on préfère, que la quantité d'aliment absorbée entre deux divisions consécutives est toujours la même, quel que soit le temps qui s'écoule entre elles.

Cela peut se vérifier directement en ralentissant artificiellement la croissance (²), ce qu'il est facile de faire en diminuant la pression d'oxygène dans le milieu. J'ai pu obtenir ainsi des cultures qui atteignaient leur densité maximum 3 ou 4 heures plus tard que les cultures témoins, la durée

(¹) Monod, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1513; Monod et Teissier, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 162.

(²) A condition que le facteur employé pour obtenir ce ralentissement ne soit pas de nature à modifier par lui-même le rendement de la croissance, ce qui serait le cas si l'on utilisait par exemple des variations de température.

totale de la croissance étant pour ces dernières de 8 ou 9 heures. La différence des taux moyens de croissance dépasse alors 30 pour 100 du taux normal. Les maxima atteints étaient pourtant les mêmes dans tous les cas, et cela à moins de 2 pour 100 près. Le rendement de la croissance est donc constant quelle que soit sa vitesse.

Ces nouvelles expériences, où le problème est considéré sous un autre angle, confirment les conclusions que nous avions tirées de l'existence d'une relation linéaire entre la concentration de l'aliment et le maximum de densité de la population.

Cela ne signifie cependant pas nécessairement que le métabolisme de croissance soit seul en cause, que la ration d'entretien soit nulle ou négligeable. On peut supposer que le métabolisme de croissance n'est qu'une mesure du métabolisme général, et que ration d'entretien et ration de croissance sont proportionnelles l'une à l'autre. C'est l'hypothèse qui paraît la plus raisonnable, si l'on tient à conserver la notion d'énergie d'entretien. De plus, elle sera peut-être susceptible de vérification expérimentale. Pour l'instant cependant nous devons nous en tenir à l'interprétation directe des faits.

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'influence des agents thermiques sur la nymphose des chenilles de* Chrysiridia madagascariensis *Cram.* (*Uraniidæ*). Note de M. **René Catala**, présentée par M. Maurice Caullery.

La nymphose des chenilles de *Chrysiridia madagascariensis*, influencées *à leur stade prénymphal*, est le plus souvent avancée par l'action de la chaleur et retardée par celle du froid. Ce n'est pas là, cependant, une règle absolue, car le froid, dans certaines conditions, retarde à peine, et quelquefois pas du tout, la nymphose.

Les chenilles, au stade prénymphal, soumises à un traitement (1) consistant en un abaissement de $+17°$ (température du laboratoire) à $-3°$, en 5 heures, suivi d'un réchauffement, en 7 heures, de $-3°$ jusqu'à la température de départ, effectueront leur métamorphose 24 heures après, soit environ 14 heures plus tard que les témoins de même âge observés parallèlement pour chaque expérience.

Par contre, un traitement semblable (2), comprenant le refroidissement puis le réchauffement, mais ce dernier en 13 heures au lieu de 7, nous met

(1) Exp. 777 à 783.
(2) Exp. 41 à 47.

en présence de nymphoses à peine retardées par rapport aux témoins. De même, deux groupes d'expériences, semblables quant aux températures et à la durée de leur action, mais différentes en ce que, dans le premier cas, l'expérience est continue, alors que, dans le second, elle est scindée en deux séances avec une période de repos intermédiaire, nous mettent en présence des constatations exprimées dans les tableaux I et II, et pouvant se résumer ainsi [3] :

N° de l'expérience.	Traitements effectués.	Groupes d'âge (classés d'après le temps en heures qui restait à s'écouler jusqu'à la nymphose). *a* (40 à 30).	Moy.	*b* (30 à 20).	Moy.	*c* (20 à 10).	Moy.	*d* (10 à 0).	Moy.
	I. *Expériences continues* [a].								
91.......	58^h de froid régulier à une moyenne de +1°	15 à 20	16,30	23 à 26	24,30	29 à 33	31,30	32 à 36	34
92.......	57^h de froid régulier à une moyenne de +2°	14 à 17	15	18 à 19	18,30	22 à 27	24,30	28 à 35	31,30
95.......	59^h de froid régulier à une moyenne de +1°	15 à 20	17	20 à 25	22,30	26 à 30	28	38 à 42	40
97 [b]....	64^h de froid régulier à une moyenne de +1°,5	15 à 27	22	28 à 35	31	35 à 39	36	38 à 40	38,30
98.......	61^h de froid régulier à une moyenne de +2°	15 à 25	19	20 à 27	23,30	30 à 40	35	39 à 44	41,30
	II. *Expériences comportant deux séances interrompues par un repos.*								
U 16.....	67^h de froid régulier à une moyenne de +1° ($48^h + 19^h$) avec repos 2^h entre les 2 séances	2 à 5	5	5 à 9	6,30	9 à 15	7,30	14 à 18	16,30
U 7......	63^h à +10° (32 + 31) repos de $2^h 30^m$	1 à 3	1,30	6 à 9	9	9 à 16,3	16,10	16 à 18	17,45
U 9......	58^h à +2° (28 + 30) repos de $2^h 30^m$	1 à 7	5,30	9 à 14	11	5 à 12	7	14 à 17	16,15
U 10.....	61^h à +2° (27 + 34) repos de 2^h	2 à 4	2,30	9 à 14	11,45	10 à 14	12	14 à 17	16,15
U 18.....	54^h à +1° (26 + 28) repos de 4^h	3 à 7	5	6 à 9	7,45	10 à 13	11,15	15 à 20	15,50

Nota. — [a] Tous les nombres de ces colonnes expriment la prolongation de la période nymphale en heures. [b] Pour l'expérience n° 97, les heures des groupes se sont échelonnées ainsi : *a*, 45 à 35; *b*, 35 à 25; *c*, 25 à 10; *d*, 10 à 0.

---

[3] Le froid inhibant les processus vitaux, c'est à partir du moment où les chenilles recommencent à réagir aux excitations et non pas à partir de la fin du traitement que doit être compté le temps de sommeil prolongé.

1. Les chenilles à un stade prénymphal très avancé (c'est-à-dire qui, dans des conditions de milieu normal, seraient à quelques heures seulement de leur métamorphose) se chrysalideront beaucoup plus tardivement, lorsqu'elles auront été influencées par le froid, que celles qui, tout en ayant subi le même traitement, se trouvaient, au moment de leur entrée en expérience, à un stade beaucoup moins avancé de leur sommeil.

2. Si une période intervient entre les deux traitements, période pendant laquelle les processus vitaux reprennent leur cours normal, la nymphose se produira au bout d'un laps de temps beaucoup moins long, tandis qu'elle aura lieu avec un retard proportionnellement considérable si cette période de repos manque; mais, dans ce deuxième cas, ce sont encore les sujets les plus rapprochés de leur nymphose dont la pupaison aura lieu le plus tard, et inversement.

On peut conclure que ces retardements produits par le froid ne sont pas proportionnels à l'intensité des basses températures ou à la durée de celles-ci, mais que le fait seul de l'intervention du froid suffit à provoquer ces phénomènes. Quant aux sujets traités, dans d'autres expériences, par la chaleur (29° à 40°), ils ne présentent pas, à l'égard du retardement de la nymphose, des écarts de temps considérables comme ceux résultant de l'action du froid, la chaleur, au contraire, nivelant très nettement, pour tous les groupes d'âge, son action toujours activante; autrement dit, une chenille, arrivée récemment au stade prénymphal, ne sera ni moins ni plus stimulée qu'une chenille déjà en sommeil depuis longtemps.

Est-ce en raison du début de l'histolyse que, dans les expériences précédentes, les chenilles subissent par le froid de telles perturbations, ou bien celles-ci sont-elles dues aux réactions du vaisseau dorsal aux variations de température se manifestant, comme nous avons pu l'observer très nettement, par des arythmies très caractéristiques?

Cette dernière hypothèse permettrait d'expliquer les faits constatés par un ralentissement de la circulation générale à une période particulièrement sensible; il est possible que les deux facteurs interviennent. C'est ce que de nouvelles observations, sur cette espèce ou sur des espèces voisines, pourraient peut-être ultérieurement nous expliquer.

GÉNÉTIQUE. — *Apparition d'une nouvelle mutation* culbute *dans deux lignées différentes de souris.* Note de Mme **Nadine Dobrovolskaia-Zavadskaia**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les anomalies de la démarche jusqu'ici connues chez la souris, se ramènent, dans la majorité des cas, à un mouvement de tournoiement dans un plan horizontal. Telle est la *valse*, chez la souris valseuse japonaise (Haacke, 1895; Darbishire, 1902; Yerkes, 1907, etc.), et la *valse* combinée avec des mouvements choréiformes de la tête, anomalie nommée *shaker* (W. Gates, 1926), en raison de ces derniers mouvements. Une anomalie semblable à la précédente a surgi dans notre élevage et a été décrite (1). Les gènes qui régissent ces trois anomalies sont différents, et on les a désignés par les symboles suivants : v pour *valse*, *shl* pour *shaker* américain et sh^2 pour la mutation surgie dans notre laboratoire.

Plus récemment, Dunn (1934) a décrit encore une mutation, *valse chez la souris à queue courte* (*shaker-short*) désignée par le symbole s^t.

La mutation *culbute*, qui nous intéresse actuellement, se distingue de toutes les précédentes par le plan dans lequel se produit le mouvement anormal; elle consiste en un mouvement rotatoire en sens vertical, c'est-à-dire perpendiculaire à celui de la *valse*. L'animal fait un saut périlleux en arrière, retombe sur ses quatre pattes, saute encore, et ces sauts se suivent parfois avec une telle rapidité que l'animal donne l'impression d'une roue en mouvement.

Il y a des formes frustes, comme dans la *valse*. Dans ces cas, l'animal soulève le plus souvent la tête, s'élève sur les pattes de derrière, courbe la tête en arrière, mais ne saute pas. La prédominance du plan vertical dans tous ces mouvements, les distingue des mouvements désordonnés de la tête chez *shakers*.

La mutation *culbute* a surgi, pour la première fois, dans la lignée XVIII, qui aurait pu être apparentée avec notre stock valseur (sh^2), ces différentes lignées appartenant toutes à notre élevage. Un mâle culbuteur ainsi obtenu a été croisé avec plusieurs femelles de la lignée XIX, et la mutation a été étudiée dans cette dernière lignée. Dix mois plus tard, la mutation *culbute*, phénotypiquement semblable à la précédente, est apparue dans la

(1) *Arch. de Biologie*, 38, 1928, p. 476.

lignée XXX; cette lignée provient d'une autre localité et ne se trouve en aucune parenté avec le reste de notre élevage.

Le croisement de culbuteurs avec des homozygotes normaux ne donne pas en F_1 de descendants mutés, ce qui montre que cette mutation est récessive. Nous la désignons provisoirement par le symbole *clb*. Le croisement de souris de F_1 avec leur parent muté, ou bien, entre elles, amène très souvent l'apparition de *valse* à côté de la *culbute*, dans la descendance.

Les observations ultérieures nous ont conduit à l'idée que *culbute* et *valse* représentent deux allélomorphes d'un seul « locus » muté, tous les deux récessifs par rapport à leur allélomorphe normal; la *culbute* domine le plus souvent (mais pas toujours) la *valse*. Voici les faits :

Après le croisement d'un mâle valseur avec une femelle culbutante, nous avons obtenu 2 culbutants et 4 petits morts en bas âge. Si la *culbute* et la *valse* représentaient deux gènes différents, tous les descendants devraient être normaux.

Un croisement de deux culbutants a été suivi d'une ségrégation de descendants dont les caractéristiques sont dans un rapport correspondant d'assez près à la formule : $clb\,v \times clb\,v = 1\ clb\,clb : 2\,clb\,v : 1\,vv$ [1]; en réalité, il y avait : 1 culbutant, 1 valseur, 1 manifestant la *valse* et la *culbute*, et 1 normal. Nous avons observé plusieurs fois la manifestation des deux anomalies (*valse* et *culbute*) chez le même animal, ce qui peut s'expliquer par la dominance inconstante de *clb* sur *v*; d'autre part, 1 normal aurait justement pu être un hybride pour les deux anomalies n'en ayant manifesté aucune. Des faits semblables avaient été enregistrés dans l'étude génétique d'autres anomalies (Clark, 1934); même les homozygotes pour un caractère muté manquent parfois à manifester leur état génétique. Ce phénomène est connu sous l'appellation anglaise de *normal overlaps*. Nous avons, parmi nos observations, une femelle normale qui, croisée avec son père culbutant, a donné 15 culbutants pour 2 normaux (*normal overlaps* probables), ce qui plaide plutôt en faveur de l'idée qu'elle était un homozygote muté.

Le croisement de culbutants de la lignée XIX avec ceux de la lignée XXX n'a donné que des descendants normaux. Cela prouve que les deux mutations sont régies par deux gènes différents. Leur comportement génétique

(1) Nous nous servons ici de la lettre *v* pour distinguer tout simplement la *valse* de la *culbute*; les symboles génétiques définitifs ne pourront être fixés qu'après une comparaison de ces deux mutations avec d'autres mutations analogues connues.

sera étudié, avec plus de détails ailleurs, nous ne donnerons ici que quelques conclusions.

1° Une mutation nouvelle *culbute* a surgi, à l'intervalle de 10 mois, dans deux lignées différentes de souris (XIX et XXX); elle est récessive par rapport à l'état normal.

2° L'étude génétique a montré que, malgré leur identité phénotypique, les mutations dans les lignées XIX et XXX sont régies par deux gènes différents et, par conséquent, constituent deux mutations distinctes.

3° Les souris valseuses apparaissent souvent parmi les descendants des culbutants; cela est expliqué, comme manifestation de l'allélomorphisme multiple, sous forme d'une triple série : *culbute*, *valse*, *normal*.

4° La proximité dans le temps de l'apparition des deux mutations présente un fait intéressant au point de vue du rôle relatif de facteurs intrinsèques et de facteurs extrinsèques dans l'origine des mutations.

BIORADIOACTIVITÉ. — *Absorption par des écrans minces du rayonnement du sulfate de potassium et des cendres végétales.* Note de M. **François Artigas**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

J'ai établi [1] que les cendres des végétaux émettent un rayonnement ionisant imputable à l'élément potassium qu'elles renferment. J'ai confirmé, depuis, cette identification par l'étude comparative de l'absorption du rayonnement β du sulfate de potassium et du rayonnement des cendres par des écrans minces d'étain, d'aluminium et de cellophane.

1° *Absorption du rayonnement* β *du sulfate de potassium.* — Les résultats antérieurs concernant cette absorption sont très discordants [2]. S'il est admis de façon générale aujourd'hui qu'elle suit la loi exponentielle simple lorsqu'on l'étudie par la méthode électrométrique, on n'est pas d'accord sur les valeurs qu'il faut attribuer au coefficient massique d'absorption μ/ρ de la matière absorbante.

Les courbes que nous avons obtenues sur des couches épaisses de saturation sont d'allure exponentielle (*fig.* 1); en coordonnées logarithmiques elles se traduisent rigoureusement par des droites (*fig.* 2).

Que ce résultat simple ait été atteint, nous croyons pouvoir l'attribuer au

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 691.

(2) Voir à ce sujet F. Artigas, *Thèse de Doctorat*, série A, 1675, Paris, 1937.

fait que, au cours de chaque mesure, j'ai déterminé, en même temps que la valeur I_p de l'intensité du courant en présence du filtre absorbant sous

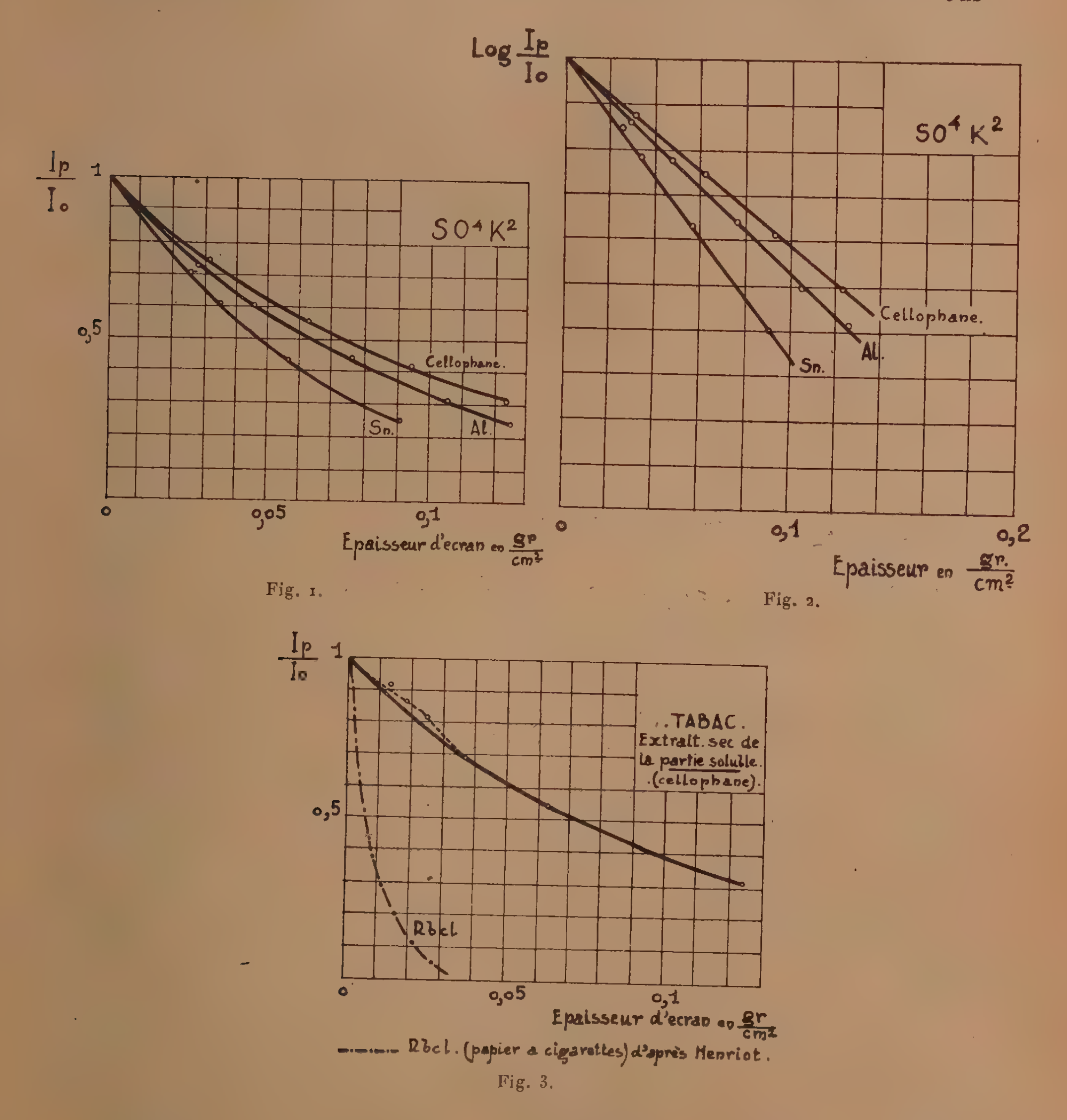


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

l'épaisseur p g/cm², la valeur I_0 de l'intensité du courant sans écran, ce qui permet de se libérer des perturbations qu'entraînent les variations du

mouvement propre de l'électromètre. Il m'a été de la sorte possible, par la relation classique $\mu/\rho = 1/p \operatorname{Log} I_0/I_p$, d'attribuer à l'étain un coefficient bien défini $\mu/\rho = 14,7$, qui s'écarte assez peu de la valeur $\mu/\rho = 14$ obtenue par Henriot (3). Pour l'aluminium $\mu/\rho = 11$, alors que M. Kuban (4) a trouvé $\mu/\rho = 10,8$. Ces résultats résolvent, je crois, la question de savoir quelles valeurs il faut attribuer à ces coefficients lorsqu'on étudie l'absorption du rayonnement β du potassium par la méthode électrométrique. Ils m'ont permis, en effet, de montrer que la relation linéaire de G. Fournier (5) entre μ/ρ et le nombre atomique Z du métal absorbant ($\mu/\rho = a + bZ$ avec $a/b = 105$) pour les divers rayonnements β des éléments radioactifs ordinaires s'applique assez bien à celui du potassium. Les nombres obtenus $a = 9,7$ et $b = 0,1$ permettent d'intercaler très nettement le potassium entre UrX et RaE dans le tableau d'ensemble dressé par G. Fournier. Pour la cellophane $\mu/\rho = 9,4$.

2° *Absorption du rayonnement des cendres.* — La courbe obtenue en absorbant le rayonnement des cendres de Tabac par l'étain coïncide exactement avec la courbe correspondante ci-dessus, relative à SO^4K^2. Pour l'aluminium et la cellophane, la coïncidence rigoureuse subsiste pour les grandes épaisseurs d'écran, mais à l'origine les courbes relatives aux cendres paraissent accuser une discontinuité qui se produit pour une épaisseur d'écran d'autant plus grande que la matière de l'écran est moins absorbante. J'ai retrouvé une discontinuité analogue en absorbant par la cellophane le rayonnement des cendres totales de la Vigne-Vierge et celui de l'extrait sec de la partie soluble des cendres du Tabac (*fig.* 3). La courbe d'absorption du rayonnement β du rubidium par le papier à cigarettes, que je reproduis d'après Henriot, suggère l'influence possible des traces de cet élément présentes dans les cendres. Mais la discussion des erreurs expérimentales et une expérience de contrôle empêchent de conclure qu'il soit possible, en mettant à profit la différence notable des pouvoirs de pénétration de leurs rayonnements β, de déceler le rubidium à côté du potassium, dans les proportions où ces deux éléments s'accompagnent dans les cendres des végétaux.

---

(3) Au cours du seul travail expérimental effectué en France sur la radioactivité des métaux alcalins (*Ann. Ch. et Phys.*, 8e série, **25**, 1912, p. 377, et **26**, p. 54).

(4) *Sitz. Ber. Wien,* II *a*, **137**, 1928, p. 241.

(5) *Ann. Phys.*, 10e série, **8**, 1927, p. 205.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Détermination des spectres de fluorescence des cendres isolées des tissus de* Rana esculenta. Note (1) de M. **Georges Brooks**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

A ma connaissance, on n'a pas encore déterminé les spectres de fluorescence des cendres luminescentes isolées des tissus. Dans mes publications antérieures (2), j'ai démontré et précisé pour la première fois, que la substance minérale fluorescente et phosphorescente des tissus de *Rana esculenta* est constituée par un mélange complexe de sels contenant des oligoéléments fluorogènes actifs, le manganèse et le zinc. Les constituants de ce mélange se trouvent probablement dans les tissus à l'état de particules colloïdales, en connexion avec la molécule protéique qui augmenterait la luminosité du système.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, j'ai déterminé la répartition des différents spectres de fluorescence des cendres de la peau et des tissus osseux dans l'échelle de longueurs d'onde. La photographie des spectres de fluorescence des cendres de la peau et de leurs sels, chlorures et sulfates, obtenus dans les conditions déjà décrites (3) ne donne que des clichés à peine décelables, bien que ces produits soient fluorescents au microfluoroscope de Reichert. Leurs déterminations nécessitent des poses très longues allant jusqu'à 72 heures. Au contraire, les cendres phosphorescentes des tissus osseux fournissent des spectres corrects dont le temps de poses ne dépasse pas 24 heures.

L'obtention des spectres de fluorescence intense n'a lieu qu'en solution sulfurique. Pour cela on introduit dans un tube de quartz transparent de 1 à 2^{mm} de diamètre, 2 à 5^{mg} de cendres pulvérisées auxquels on ajoute à l'aide d'une micropipette, également en quartz, un demi-centimètre cube de SO^4H^2 concentré et redistillé. Il est indispensable de faire une série d'essais photographiques pour avoir une concentration assez éloignée de l'optimum de fluorescence, ce qui évite l'empâtement des bandes par autoabsorption dans la masse du liquide. Ces tubes sont ensuite scellés au

(1) Séance du 13 décembre 1937.

(2) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2016, et **204**, 1937, p. 1447.

(3) *VIe Congrès de Chimie biologique*, 11-13 octobre 1937, Lyon.

chalumeau afin de supprimer tout contact de corps étrangers : lièges, poussières, etc.

Pour l'enregistrement de ces spectres, on se sert d'un grand spectrographe spécial pour effet Raman en réglant une fente très fine de 25$^{\mu}$, en vue d'utiliser tout le pouvoir de résolution de l'appareil sans dénaturer les bandes continues. Les spectrogrammes décelables et enregistrés au micro-

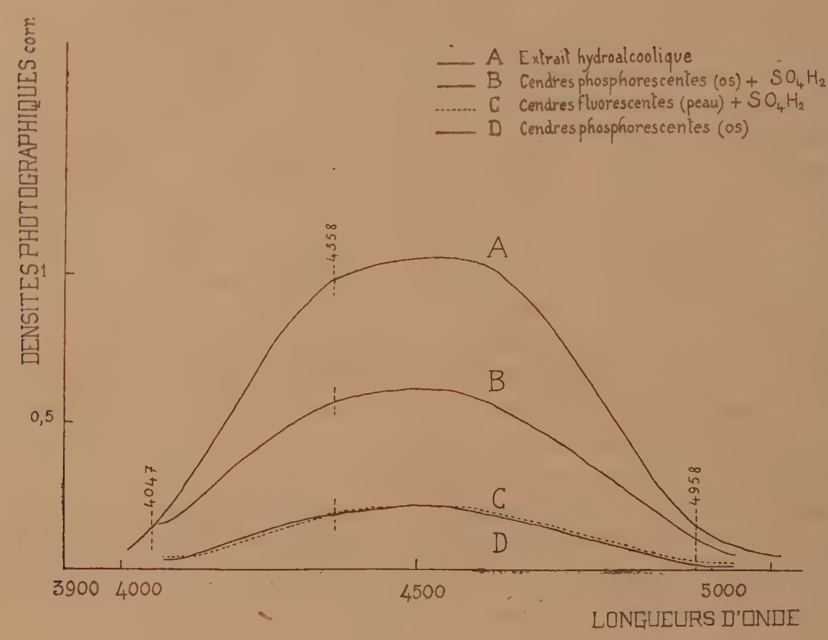


Fig. 1. — Courbes de noircissement.

photomètre de Chalonge et Lambert ont un temps de pose inférieur à 20 heures (plaques Ilford double Press supersensible Wellington). L'excitation de la fluorescence est produite par la radiation 3650 Å du Hg. Les spectres sont encadrés par les raies du fer servant de repères de longueurs d'onde.

L'examen des courbes de noircissement A, B, C, D légèrement corrigées (*fig.* 1) montre que les limites d'étalement de tous les spectres correspondants commencent à partir de la raie 4047 du mercure pour finir au delà de la raie 4958 du fer. Les densités photographiques de ces courbes possèdent en même temps des maxima d'intensités des maxima secondaires

se trouvant dans la même région de longueurs d'onde et sans structure spéciale. Voici les principales données numériques :

Courbes.		Longueurs d'onde.
A = Extrait hydroalcoolique (peau)	Début du spectre.....	4055
B = Cendres phosphorescentes (os) + SO^4H^2	Maximum secondaire.	4265
C = Cendres fluorescentes (peau) + SO^4H^2	Maximum d'intensité.	4470
D = Cendres phosphorescentes (os)	Maximem secondaire.	4720
	Fin du spectre........	5160

De l'ensemble de ces données, on constate que les courbes B, C, D ont la même allure que celle de l'extrait hydroalcoolique (courbe A) dont l'intensité de fluorescence est remarquable. Toutes ces courbes (A, B, C, D) montrent que les spectres de fluorescence ont pour ainsi dire le même axe (4470) et sont situés dans la région visible du spectre; ce qui est conforme à ma première hypothèse (4).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la chloropicrine sur la vitamine* B_1 *contenue dans le blé.* Note de M. **Lazare Silberstein**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La chloropicrine, préconisée en 1919 par G. Bertrand (1) comme parasiticide, est de plus en plus employée pour la désinsectisation des céréales. C'est ainsi que des stocks importants de blé (environ 1500000 quintaux) ont été récemment traités pour l'Intendance (2).

On a constaté que la chloropicrine ne possède qu'une faible action inhibitrice sur les diastases (3), qu'elle n'a pas d'action nuisible sur le pouvoir germinatif (4) ni sur le gluten du blé (2).

Ces résultats étant acquis, il nous a paru intéressant d'étudier également l'action exercée par la chloropicrine sur la vitamine B_1 contenue dans le blé.

---

(4) On trouvera les spectrogrammes de fluorescence et les détails dans un prochain Mémoire.

(1) *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 742.

(2) G. Bertrand et A. Briolay, *C. R. Ac. Agr.*, 22, 1936, p. 522, et G. Bertrand, *Ann. Inst. Pasteur*, 58, 1937, p. 481.

(3) G. Bertrand et Mme Rosenblatt, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 137.

(4) C. Shabetai, *C. R. Ac. Agr.*, 19, 1933, p. 76, et *Thèse Sc.*, Paris, 1932.

Dans ce but, les grains ont été traités pendant 72 heures par la chloropicrine, à raison de 25^g par mètre cube, c'est-à-dire à des doses dépassant de beaucoup celles qui sont nécessaires à la destruction complète des insectes. Après le traitement, les grains ont été exposés à l'air pendant 12 heures. Les échantillons ainsi traités ne dégageaient plus du tout d'odeur de chloropicrine.

Les grains traités et non traités ont été alors soumis au dosage de la vitamine B, et les résultats comparés.

Pour effectuer ce dosage, nous avons employé la méthode physiologique dite de *maintien du poids*.

Dans cette méthode, l'unité-pigeon est la dose qui, journellement administrée, maintient constant, pendant 10 à 14 jours, le poids de pigeons de 300^g. Si le poids est supérieur ou inférieur à 300, on corrige la dose trouvée d'après la formule de Cowgill et Klotz [5] : Vitamine $= K \times$ poids$^{2/3}$.

Les pigeons ont été nourris dès leur arrivée au laboratoire avec un mélange de blé, de maïs et de sarrasin pendant un mois. Après ce laps de temps ils ont reçu un régime de riz poli autoclavé, de sels [6] et d'eau ordinaire. On les a pesés chaque jour. Quand ils ont diminué de poids pendant au moins 5 jours consécutifs, on a interrompu la période préparatoire et commencé le dosage de la vitamine B_1. Pour cela on a ajouté à la nourriture précédente le blé à essayer, aussi de la poudre de viande privée de vitamine B_1 et de l'huile de foie de morue. L'addition de ces deux dernières substances est préconisée par de nombreux auteurs pour éviter des carences multiples. Le riz, l'eau et les sels ont été donnés *ad libitum*, et la poudre de viande sous forme de boulettes obtenues avec de l'eau et de la gélose. On a administré aux pigeons par gavage chaque jour une quantité de boulettes représentant environ un gramme de protides. L'huile de foie de morue a été donnée à raison de 2 gouttes par jour ($0^{cm^3},1$) au moyen d'une pipette.

Nous avons employé pour le dosage 14 pigeons, divisés en deux groupes de 7. Un groupe a reçu le blé non traité, l'autre le blé traité. Ayant choisi dans chacun des deux groupes et pour chaque dose des pigeons de poids sensiblement égaux, nous n'avons pas eu à appliquer la formule de correction aux résultats consignés dans le tableau ci-contre.

---

(5) *Am. J. Physiol.*, 81, 1927, p. 470.

(6) Mélange de sels de G. Bertrand.

Blé non traité.			Blé traité à la chloropicrine.		
Pigeons n°.	Quantités de blé administrées par jour en grammes.	Gains ou pertes de poids après 14 jours.	Pigeons n°.	Quantités de blé administrées par jour en grammes.	Gains ou pertes de poids après 14 jours.
1.......	1,0	−28	1.......	1,0	−16
2.......	1,2	−24	2.......	1,2	−20
3.......	1,4	−12	3.......	1,4	−14
4.......	1,5	− 2	4.......	1,5	+ 1
5.......	1,6	+ 4	5.......	1,6	− 2
6.......	1,8	− 1	6.......	1,8	+ 3
7.......	2,0	+ 2	7.......	2,0	+ 8

Il ressort de ces résultats que la dose minima nécessaire au maintien du poids est d'environ 1^g,5, et cela aussi bien pour le blé non traité que pour le blé traité. La chloropicrine n'altère donc nullement la vitamine B_1 contenue dans le blé.

Il est intéressant de noter qu'un autre insecticide, l'acide sulfureux, souvent appliqué à la désinfection des navires pour prévenir les épidémies de peste, a une action destructive sur la vitamine B_1, comme l'a constaté Van Veen [7] das le cas du riz.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La fermentation acétique en présence de charbon.* Note de M[me] **Yvonne Jérôme-Lévy**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'introduction de charbon dans le milieu de culture de microorganismes et même de végétaux supérieurs est capable de modifier leur croissance. J'étudie ici l'influence de divers charbons sur la fermentation acétique. Ces charbons étaient des charbons végétaux (noix de coco ou bois) activés ou non et des charbons préparés à partir de naphtalène ou d'acétylène. Avant l'emploi, ils subissaient, soit un simple lavage à l'eau redistillée, soit un traitement à l'acide chlorhydrique chaud, puis à la soude, ce dernier suivi de nombreux lavages; ils étaient ensuite séchés à 105°. Suivant leur origine et l'intensité de la purification, les charbons végétaux retenaient entre 12 pour 100 et 1 pour 100 de cendres. Le noir d'acétylène ne laissait

(7) *Congrès Int. Techn. et Chim. des Ind. Agr.*, 1, 1935, p. 13.

que 0,2 pour 100 de cendres; il a été employé tel que ou après lavage à l'eau distillée.

On a recherché l'influence de la pureté et de la nature des charbons et aussi l'influence de leur activation préalable, activation qui était mesurée d'après leur puissance d'absorption vis-à-vis de colorants (bleu de méthylène, violet cristal).

Le milieu de culture employé est de l'eau de levure alcoolisée à 5 pour 100.

Les fermentations sont faites à 29° dans de petites fioles d'Erlenmeyer, sur 20$^{cm^3}$ de liquide, additionnés de 1/100e de charbon. L'ensemencement est fait avec une fiole compte-gouttes dans laquelle la semence a été directement préparée.

Des expériences préliminaires ont montré, qu'en l'absence de bactéries, les propriétés absorbantes et les propriétés catalytiques du charbon n'entraînent pas une modification du milieu suffisante pour fausser le sens des résultats expérimentaux. Les courbes d'acétification par la bactérie, en présence et en l'absence de charbon, sont établies par dosages acidimétriques effectués une ou plusieurs fois par jour.

Nos résultats se résument ainsi : 1° En présence de charbon, il y a accélération de la formation du voile bactérien à la surface du liquide; il en résulte une accélération de la production d'acide acétique. Le phénomène est d'autant plus accentué que la fermentation a un départ plus lent, c'est-à-dire que la quantité de semence introduite est plus faible.

2° La quantité maxima d'acide acétique produite en présence de charbon est, en certains cas, supérieure de 40 pour 100 à celle des témoins. Cette quantité varie avec la vitesse de départ de la fermentation, c'est-à-dire avec la quantité de semence introduite et l'âge de celle-ci.

3° Dans une expérience où la fermentation a été particulièrement rapide, les charbons ont provoqué une accélération de la fermentation, mais la quantité maxima d'acide acétique s'est avérée plus faible dans les fioles à charbon que dans les fioles-témoins. Dans ce cas, le phénomène d'oxydation s'est amplifié et le stade acide acétique a été dépassé.

4° L'accélération de la fermentation acétique est due au charbon lui-même, non aux impuretés qui l'accompagnent. La nature du charbon, le taux des cendres, l'activation préalable, les divers lavages n'ont pas eu d'influence propre. Notre charbon le plus pur (charbon d'acétylène) a aussi favorisé la fermentation. L'accélération de la fermentation n'est pas due non plus à une modification du pH initial du liquide fermentescible.

MICROBIOLOGIE. — *Sur le polymorphisme des Rickettsies du trachome.* Note de MM. **Auguste Cuénod** et **Roger Nataf**, présentée par M. Félix Mesnil.

Les Rickettsies du trachome se manifestent sous deux formes principales :

1° Des éléments infiniment *petits*, difficiles à mettre en évidence ;

2° Des formes relativement *grandes*, d'un diamètre au moins dix fois supérieur aux précédentes et qui, malgré leur taille, ont généralement passé inaperçues et non identifiées jusqu'à ce jour, en raison sans doute de leur faible colorabilité.

I. Les éléments les plus fins ont été signalés et décrits dans nos diverses publications antérieures [*Archives de l'Institut Pasteur de Tunis*, *Revue du trachome*, *Archives d'Ophtalmologie* (1)]. Ils ne dépassent guère une fraction de micron ; ils sont généralement englués dans la gangue protoplasmique des débris cellulaires. Leur nombre est considérable, leur réfringence est faible ou nulle à cause de leur petitesse et de leur enrobement habituel dans un cytoplasme plus ou moins lysé.

On les met en évidence, d'une part dans les frottis, grâce à la coloration dite négative au moyen de la cyanochine ; d'autre part, dans les coupes très minces et soigneusement colorées au Giemsa.

Ils se présentent soit sous forme de ponctuations, soit sous celle de fins bâtonnets un peu noueux, plus rarement sous la forme, classique pour les Rickettsies, de diplocoques en haltère.

II. Les éléments de grande taille, sur lesquels nous attirons aujourd'hui l'attention, paraissent beaucoup *moins nombreux* que les précédents, mais ils existent constamment aussi dans les follicules trachomateux ; il suffit de les chercher attentivement et de les avoir vus une fois pour les retrouver dans les frottis et dans les coupes.

Ils se rencontrent également dans l'intérieur des cellules, mais c'est à l'état libre et isolés qu'ils apparaissent avec le plus d'évidence.

Ils sont en réalité peu visibles à la lumière transmise directe. Pour les faire apparaître avec netteté, il faut diaphragmer fortement et abaisser sensiblement le condensateur de lumière. Après quelques tâtonnements, on obtient l'éclairage favorable.

Grâce à leur grande réfringence, ils attirent alors immédiatement l'atten-

(1) Années 1935-1937.

tion; un peu avant ou après la mise au point parfaite, ils se montrent, par *réfraction totale*, sous la forme de petites taches ou de petits points très noirs et déjà très caractéristiques. Mis exactement au point, ils ont l'aspect de *perles brillantes* extrêmement lumineuses.

Ces perles, sans doute sensiblement agrandies en apparence par le mode spécial d'éclairage, atteignent cependant 1 à 2 microns et même plus; elles sont généralement sphériques, ovoïdes ou ellipsoïdes, parfois un peu rhomboïdales (minuscules petits pépins d'orange).

Dans les frottis et dans les coupes colorées au Giemsa, ces éléments brillants ont des reflets légèrement pourprés.

Fait intéressant, *ils sont parfaitement visibles sur les frottis de pulpe trachomateuse fraîche, non fixée et non colorée.*

Ils apparaissent alors sous l'aspect de petits globules lumineux, tantôt libres et isolés, tantôt, et alors *leur groupe est absolument caractéristique*, sous la forme de petits amas entourant les noyaux des cellules épithélioïdes, tantôt d'un cercle complet, tantôt d'un demi ou d'un quart d'anneau.

Quand le frottis renferme de nombreuses cellules, plus ou moins agglutinées entre elles, la sertissure de leur noyau opaque par ces petits colliers ou demi-colliers de perles brillantes est d'un effet tout à fait inattendu et le frottis ressemble à une véritable broderie.

Il est facile de se rendre compte qu'il ne s'agit pas là de bactéries quelconques; il suffit de fixer la préparation et d'employer un des colorants usuels à l'aniline (violet de gentiane, etc.) : les cellules du fond se teignent vivement et les Rickettsies restent incolores.

Il ne nous a pas été possible jusqu'à présent de déterminer définitivement le rapport existant entre les grands et les petits éléments rickettsoïdiens du trachome, mais nous pensons que les petits sont issus des grands. En tout cas, il est facile de constater qu'il existe dans une même cellule, à côté des formes grandes, des formes moyennes et même très petites, quoique encore réfringentes.

Au-dessous des éléments les plus ténus, il existe sans aucun doute, comme tend à le prouver la cyanochine, des formes réellement ultramicroscopiques; ce sont celles qui filtrent à travers les bougies et qui permettent de considérer le trachome comme une maladie à virus filtrable. Nos anciennes recherches avec Ch. Nicolle et nos affirmations à cet égard [2] ont été confirmées récemment par le trachomologue Thygeson [3].

---

(2) Ch. Nicolle, Blaizot et Cuénod, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 241.

(3) *Arck. of Opktalm.*, 13, 1935, p. 1018.

Les mêmes formes se retrouvent dans l'intestin des poux inoculés avec du virus trachomateux.

Le polymorphisme des Rickettsies du trachome paraît aujourd'hui bien démontré et, dans l'ordre des grandeurs, va des infra-bactéries aux bactéries les plus volumineuses.

Dans l'ensemble, ces faits sont en parfaite concordance avec d'autres fais bien connus en bactériologie.

SÉROLOGIE. — *Nouvelles considérations sur la pallidine des sérums syphilitiques.* Note de MM. **Arthur Vernes, Robert Bricq** et Mlle **Andrée Gager**, présentée par M. Félix Mesnil.

On a dit [1] que le degré photométrique fourni par un sérum syphilitique dans la réaction au péréthynol est proportionnel au poids d'une substance particulière à ce sérum : la pallidine. Voici, aux erreurs près de multiples opérations sur de très faibles quantités de matière, la représentation (*fig.* 1) pour quelques sérums de cette proportionnalité que nous avons vérifiée chez 350 syphilitiques.

M. Doladilhe [2] a signalé que la pallidine « doit se localiser dans la protéine visqueuse », dont il a indiqué une technique de séparation. Voici notre technique d'extraction de la pallidine en poudre :

A 20^{cm^3} de sérum sanguin syphilitique, chauffé 30 minutes à 55°, ajouter 10^{cm^3} d'une suspension A de péréthynol à 1 pour 6,5 et porter ce mélange à 25° pendant 15 heures. Première centrifugation dans un gros tube jusqu'à éclaircissement. Décanter avec précaution. Verser le précipité et la petite quantité de sérum restant dans un tube taré de $70^{mm} \times 19^{mm}$. Rincer le gros tube avec un peu du liquide décanté, que l'on ajoute dans ce petit tube. Centrifuger 15 minutes; décanter; égoutter; laver le précipité avec 1^{cm^3} d'une solution de NaCl à 6 pour 1000 en brassant avec un agitateur; centrifuger 5 minutes, décanter et égoutter; refaire 3 lavages identiques. Pour enlever l'excès de sel, nn cinquième lavage est fait avec une solution de NaCl à 1 pour 1000. Décanter et égoutter soigneusement. Porter alors le tube dans la glace pilée. Y introduire 4^{cm^3} d'éther sulfurique anhydre, brasser et laisser en contact 15 minutes. Centrifuger dans la glace 2 minutes à 3000 tours. Décanter; refaire 2 fois la même opération avec de l'éther. Quatrième opération identiqne, mais en substituant à l'éther de l'alcool absolu. Cinquième opération à l'éther (2^{cm^3} seulement). Sixième opération à l'alcool (2^{cm^3} seulement). Septième et huitième opérations à l'éther (2^{cm^3}). Sécher le précipité (dans le vide sur soude caustique, 20 heures) et peser.

---

(1) Arthur Vernes, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 684.

(2) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 301; *Annales Institut Pasteur*, 59, 1937, p. 624.

Notre précipité, d'abord adhérent au fond du tube, est devenu une poudre blanche mobile dans l'éther. Les albumines du sérum ont été enlevées complètement, les lipoïdes, les lécithines et les graisses presque complètement. La poudre blanche ainsi obtenue est conservée *à la glacière sur soude caustique et dans le vide*.

Elle garde longtemps (six mois au moins) sa propriété fondamentale : introduite dans un sérum non syphilitique, elle lui confère la propriété d'agir, dans la réaction au péréthynol, comme un sérum syphilitique, proportionnellement au poids de pallidine.

Cette poudre est soluble dans l'eau distillée, mais quand elle n'est pas

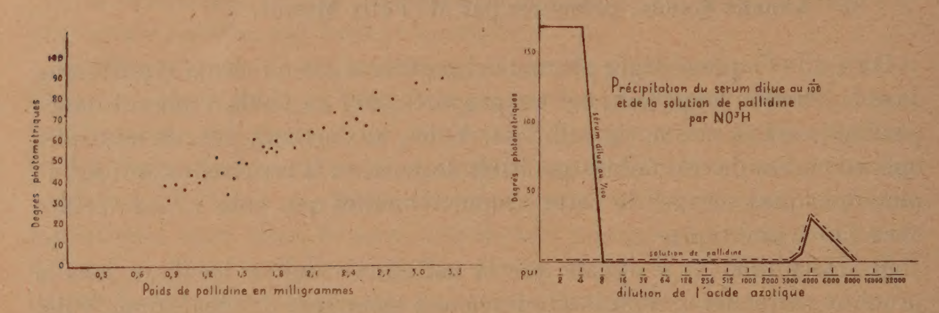


Fig. 1. — Les poids de pallidine sont indiqués pour 20^{cm^3} de sérum syphilitique.

Fig. 2. — Sérum sanguin dilué au 1/100e dans l'eau distillée (exempte de CO^2) et contenant $0^{mg},8$ d'albumine par centimètre cube : 1^{cm^3}; solution de pallidine à $0^{mg},8$ par centimètre cube : 1^{cm^3}; acide azotique à 40° Baumé (pur, puis progressivement dilué) : $0^{cm^3},2$.

de préparation toute récente, il faut, pour la dissoudre totalement, de l'eau légèrement ammoniacale qui n'altère pas ses propriétés. *Elle est totalement insoluble dans une solution de chlorure de sodium à* 1 *pour* 1000.

La pallidine dissoute dans l'eau distillée *ne précipite pas par l'acide azotique concentré*.

En réalité, l'étude de la précipitation par les acides entraînerait des développements sur les conditions de dilution et les phénomènes périodiques sur lesquels on a attiré l'attention antérieurement [3], en voici un exemple (*fig.* 2).

A gauche, on voit que la précipitation pour le sérum sanguin dilué (tracé plein) ne se produit pas pour la pallidine (tracé pointillé), alors que l'on observe à droite de la courbe qu'en diluant l'acide de plus en plus, il y une zone (NO^3H dilué plus de 3000 fois et moins de 8000 fois) où il y a formation d'un précipité léger autant pour la dilution de pallidine que pour le sérum dilué.

---

[3] A. Vernes, *Comptes rendus*, **165**, 1917, p. 769; **166**, 1918, p. 575. *Travaux et publications de l'Institut Prophylactique*, **2**, 1923, p. 14; **4**, 1926, p. 30.

Il y a précipitation : par l'acide trichloracétique à 20 pour 100, par le sulfate d'ammonium au taux de 28 à 43 pour 100 d'une solution saturée (dans ces deux précipités, on retrouve la pallidine active); par le ferrocyanure acétique, le liquide de Tanret et l'acide phosphotungstique. Il n'y a pas précipitation par la chaleur, même à l'ébullition, mais perte d'activité au-dessus de 55°; enfin la solution de pallidine donne les réactions colorées, xanthoprotéique, de Millon, Biuret, Sakaguchi, Molisch.

En résumé, la poudre blanche obtenue contient une certaine proportion de matière protéidique modifiée, support probable de l'élément actif.

La séance est levée à 15h50m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1937 (*suite et fin.*)

Histoire de la Médecine, par EUGÈNE SAINT-JACQUES. Montréal, éditions Beauchemin, 1935; 1 vol. $20^{cm},5$.

Le renforcement des ponts en fer, par ANDRÉ GŒLZER et MAURICE LEBRUN. Mémoire dactylographié avec planches, $27^{cm},5$ (présenté par M. M. d'Ocagne).

FIN DU TOME DEUX CENT-CINQUIÈME.